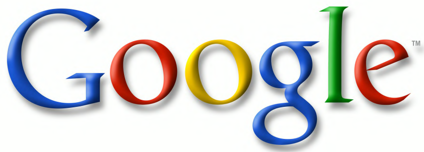



SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV · ANG ·
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS

Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 19 December 1903 tot 23 April 1904.



DEEL XII
(2de GEDEELTE)

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
Juni 1904.

INHOUD.





ERRATA.

p. 709, regel 14 v. onderen, staat:

De singulariteiten eener vlakke ...

moet zijn:

De singulariteiten der focaal kromme eener vlakke ...

p. 710, regel 7, moet zijn:

$$G = \nu^2 - \nu - \mu - 3\iota + \sigma^2 + 2\varepsilon.$$

p. 711, regel 15, staat in de noemer:

$$\sqrt{\{4 + 3bt^2 + 3bt^4\}}$$

ERRATA.

Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Dl. XII. 1903—1904.

Pag.	625	regel	25	v. o.	staat:	V,	lees:	VI.
„	628	„	14	„	„	§ 7	„	§ 1.
„	631	„	15	v b.	„	R_v	„	R_w.
„	631	„	17	„	„	7290	„	7920.

ERRATA.

p. 709, regel 14 v. onderen, staat:

De singulariteiten eener vlakke . . .

moet zijn:

De singulariteiten der focaal kromme eener vlakke . . .

p. 710, regel 7, moet zijn:

$$G = \nu^2 - \nu - \mu - 3\iota + \sigma^2 + 2\varepsilon.$$

p. 711, regel 15, staat in de noemer:

$$\sqrt{\{4 + 3\,bt^2 + 3\,bt^4\}}$$

moet zijn:

$$\sqrt{\{4 + 36\,t^2 + 36\,t^4\}}.$$

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

a. Bericht van de Heeren BEIJERINCK, HOLLEMAN en KAMERLINGH ONNES dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

b. 5te Mittheilung der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 19 December 1903.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

a. Bericht van de Heeren BEIJERINCK, HOLLEMAN en KAMERLINGH ONNES dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

b. 5[te] Mittheilung der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte.

c. Een schrijven van den Heer AGUSTIN MONT te Tehuacan (Mexico) over „de verdubbeling van den kubus". Dit schrijven wordt met een vertaling van Dr. M. C. PARAIRA in handen gesteld van de Heeren KORTEWEG en SCHOUTE om daarover praeadvies uit te brengen,

Plantkunde. — De Heer WENT brengt, ook namens den Heer HUGO DE VRIES het volgende verslag uit:

Op de vergadering van de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Koninklijke Akademie van Wetenschappen van 28 November l. l. werd in handen van de ondergeteekenden gesteld een circulaire van de permanente Commissie voor de Internationale Congressen voor Botanie met verzoek, daarover advies te willen uitbrengen in de Decembervergadering der Afdeeling.

De circulaire, die trouwens wel aan de meeste plantkundigen bekend zal zijn, heeft betrekking op de voorbereidingen voor het Congres dat in Juli 1905 te Weenen gehouden zal worden. Tot de Akademie wordt geen uitnoodiging gericht, aan die voorbereidingen deel te nemen, hoewel ieder botanicus persoonlijk wenschen ten opzichte van één van de te behandelen onderwerpen — de botanische nomenclatuur — vóór 30 Juni 1904 kan inleveren. Het komt de ondergeteekenden voor, dat er dan ook voor de Akademie geen aanleiding is, om thans op de bedoelde circulaire te antwoorden.

Later zal de vraag gesteld kunnen worden, of wellicht één van de botanische leden der Akademie het congres te Weenen zal bezoeken en deze zou dan tevens als afgevaardigde der Afdeeling daarbij tegenwoordig kunnen zijn. Nu, $1^1/_2$ jaar vooruit, zal wel niemand omtrent zijn plannen iets zekers kunnen zeggen.

Vóór 31 December 1904 zal door de Nomenclatuur-commissie van het Congres een ontwerp van een Codex voor de botanische nomenclatuur worden verspreid. Wanneer de Akademie eventueel een harer leden naar het Congres afvaardigt, zal zij dan altijd nog kunnen beslissen, of zij ten opzichte van den dan vast te stellen Codex, aan dit lid een bepaalde opdracht wenscht te geven.

HUGO DE VRIES.
F. A. F. C. WENT.

December 1903.

Natuurkunde. — De Heer HAGA doet een mededeeling namens de Heeren G. VAN DIJK en J. KUNST over: *„Een bepaling van het electrochemisch aequivalent van zilver.”*

De waarden, bij de meest bekende bepalingen voor het electrochemisch aequivalent van zilver gevonden, zijn: [1])

MASCART	0,011156	1884
F. en W. KOHLRAUSCH	0,011183	1884
Lord RAYLEIGH en Mrs. SIDGWICK	0,011179	1884
PELLAT en POTIER	0,011192	1890
KAHLE	0,011183	1898
PATTERSON en GUTHE	0,011192	1898
PELLAT en LEDUC	0,011195	1903

Het verschil in de opgegeven getallen is toe te schrijven: aan den eenen kant aan de methode voor de bepaling der stroomsterkte, aan den anderen kant aan de inrichting en behandeling van den voltameter.

Bij de meeste onderzoekingen diende voor het meten der stroomsterkte een electrodynamometer in een of anderen vorm, hetzij direct, hetzij indirect door tusschenkomst van een standaardelement (element van CLARK). F. en W. KOHLRAUSCH gebruikten de tangentenboussole.

Bij den voltameter waren de omstandigheden verschillend, wat betreft samenstelling en sterkte van de electrolyt, vorm en afmeting van de anode, vorm, afmeting en samenstelling van de kathode, wassching en droging van het neergeslagen zilver.

In het Reichsgesetzblatt 1901 van 6 Mei, p. 127 [2]) zijn onder de bepalingen tot uitvoering der wet betreffende de electrische eenheden onder § 5*a* opgenomen de „Bedingungen unter denen bei der Darstellung des AMPÈRE die Abscheidung des Silbers stattzufinden hat”.

In verband met de nog al uiteenloopende waarden, voor het electrochemisch aequivalent van zilver opgegeven, scheen het, met inachtneming van bovenbedoelde voorwaarden niet overbodig, nog een onderzoek naar de grootte van dit getal te doen. Als instrument om de sterkte van den stroom te meten is gekozen de tangentenboussole. De nauwkeurigheid, waarmee de reductiefactor hiervan is te bepalen

---

[1]) MASCART. Journ. de Phys. (2) 3, p. 283, 1884 F. en W. KOHLRAUSCH. Wied. Ann. 27, p. 1, 1886. Lord RAYLEIGH en Mrs. SIDGWICK. Phil. Trans. 2, p. 411, 1884. PELLAT en POTIER. Journ. de Phys. (2) 9, p 381, 1890. KAHLE. Wied. Ann. 67, p. 1, 1899. PATTERSON en GUTHE. The Phys. Review 7, p. 251, 1898. PELLAT en LEDUC. Compt. Rend. 136, p. 1649, 1903.

[2]) Ook Zeitschr. f. Instrumentenk. 6 Heft. 1901, p. 180.

en die waarmee de horizontale intensiteit van het aardmagnetisme is te vinden, en hare variaties naar tijd en naar plaats zijn na te gaan, maken deze methode zeker tot een zeer geschikte in een laboratorium, dat ijzervrij is, rustig gelegen, en niet gehinderd door vagabondeerende stroomen.

Bepaling van de horizontale intensiteit van het aardmagnetisme: H.

De gevolgde methode is de bifilairmagnetische van F. KOHLRAUSCH (Wied. Ann. 17, p. 737, 1882). De absolute bifilairmagnetometer was boven bevestigd aan een hoogen houten drievoet; 90 cM. ten noorden en ten zuiden hiervan stonden de tangentenboussoles, opgesteld op aan den bodem vastgegipste hardsteenen zuilen. De magnetometers hiervan hadden ongeveer dezelfde afmetingen als de „Elfenbeinmagnetometer" van KOHLRAUSCH, maar wijken in een belangrijk onderdeel daarvan af. Bij den „Elfenbeinmagnetometer" wordt de demping verkregen, doordat de naald met spiegel schommelt binnen een kleine cilindervormige ruimte, waarvan de zijvlakken eenige millimeters van elkaar verwijderd zijn, evenwijdig aan het vlak van den spiegel. De locaalinvloed van het instrument wordt bijna uitsluitend bepaald door de magnetische of diamagnetische eigenschappen van het materiaal, waaruit voor- en achtervlakte bestaan, in den regel glas. Maar bovendien is ze, door den geringen afstand van de naald tot de dekglazen, veranderlijk met haar plaats ten opzichte van die wanden. Dit maakt den magnetometer in dezen vorm onbruikbaar voor waarnemingen die langeren tijd moeten duren, daar voor een onveranderlijken stand der naald niet is in te staan. Daarom is het instrument veranderd in dien zin, dat de naald ver genoeg van de vaste deelen van het toestel was verwijderd, terwijl de demping op een andere wijze werd verkregen. Als ruimte waarbinnen naald en spiegel zich bevinden is genomen een verticale afgedraaide cilinder van geringe wanddikte, inwendige middellijn 4 cM. Aan den voorwand is een opening uitgeboord waaromheen een randje is vastgekit, waarin het dekglas past. Aan het kruis, dat den spiegel draagt, en waaraan de naald is vastgeklonken, hangt een micavleugel, die in een gleuf van eenige mM. wijdte, in den voet van het instrument aangebracht, kan bewegen; hierdoor wordt een sterke luchtdemping verkregen.

Ter bepaling van den locaalinvloed werd de magnetometer om de naald heen en weer gedraaid over hoeken van 5° in positieven en negatieven zin. Voor den spiegel was een kijker met schaal opgesteld, de afstand zoo geregeld, dat een draaiing van 5° overeenkwam met 50 cM. van de schaal. Uit verschillende reeksen van bepalingen, waarbij aan een anderen magnetometer de verandering in

declinatie werd afgelezen, bleek nu dat met een draaiing van + 5° tot —5° uit den evenwichtsstand gepaard ging een instellingsverandering van den spiegel, afwisselende bij den eenen magnetometer van + 0,003 c.M. tot — 0,002 c.M., bij den anderen van + 0.003 cM. tot — 0.007 cM. (+ beteekent draaiing van den spiegel met den magnetometer mee). Deze getallen zijn de gemiddelden van een reeks gewoonlijk van 10 cijfers, de naald hing bij verschillende bepalingen verschillend, verder naar voren of naar achteren waarbij geen bepaalde betrekking tusschen de verandering van de instelling en de plaats van de naald was waar te nemen. Wij hebben gemeend den locaalinvloed van de magnetometers = 0 te mogen stellen; de fout die hieruit voortvloeit zal niet meer dan eenige honderdduizendsten bedragen.

De ten zuiden van den bifilairmagnetometer opgestelde tangentenboussole had een stroomring, gevormd door een afgedraaide koperreep, 8,4 mM. breed, 3,6 mM. dik, ondersteund door een houten raam. Zij komt overeen met een dergelijk toestel, beschreven door Kohlrausch in Wied. Ann. 15, p. 552, 1882.

Van de ten noorden van den bifilairmagnetometer opgestelde boussole is de stroomring een koperdraad van 0.059 cM. middellijn, strak gespannen om een afgedraaide marmeren schijf, waaruit een driehoekig stuk is genomen, waarbinnen de magnetometer kan geplaatst worden.

Voor de bepaling van den locaalinvloed werd de magnetometer vrij van het overige deel der boussole opgesteld en dit er om heen gedraaid over hoeken van 30° naar weerskanten. Voor de marmerboussole werd gevonden bij een draaiing van + 30° tot —30° een instellingsverandering van den spiegel: bij éene reeks — 0,002 cM., een tweede keer 0,000 cM., voor de andere boussole was dit + 0,004 cM. Het verschil kan aan afleesfouten worden toegeschreven, zoodat ook hier geen instrumentaalinvloed bestaat.

De verhouding van de waarden van *H* voor de plaatsen waar de bifilairmagneet en de naalden der magnetometers zich bevonden werd bepaald met den locaalvariometer van Kohlrausch, waarbij een bifilairvariometer de tijdelijke variaties van *H* aanwees.

Uit de hiernaar herleide aflezingen van den locaalvariometer werd de verhouding der veldsterkten afgeleid als gemiddelde van een rij getallen, waarvan de uiterste waarden minder dan $\frac{1}{10000}$ verschilden.

Uit deze gegevens is de verhouding van *H* op de plaatsen van den bifilairmagneet en van de naalden binnen de magnetometers af te leiden.

Voor een juiste bepaling der waarde van $H \times M$ (M=magnetisch moment van den magneet), zijn vooral van belang bij den bifilairmagnetometer de afstand der ophangdraden boven en beneden, de lengte der draden en het gewicht dat zij dragen. De draden loopen boven en beneden vlak langs in halve mM. verdeelde schaaltjes. Met een microscoop met meetoculair wordt de instelling van den draad ten opzichte van de twee naburige millimeterstrepen bepaald (1 mM. komt overeen met ongeveer 23 verdeelingen van het oculairmicrometer) terwijl de afstand van de millimeterstrepen van de beide schaaltjes onder den comparator wordt gemeten. De afstand is ongeveer 12,4 cM. De metingen zijn vóór en na de waarnemingen —Augustus 1903 — uitgevoerd; het verschil in afstand der draden bij de twee bepalingen gevonden bedroeg:

boven 0,004 mM., beneden 0,002 mM.

Het gemiddelde van de twee bepalingen is als afstand genomen tijdens de waarnemingen. Het wijkt niet meer dan $\frac{1}{60.000}$ van die waarden af.

De lengte der draden is vóór, na, en enkele keeren tusschen de waarnemingen in gemeten met een glazen schaal. De uiterste waarden der hierbij (op gelijke temperatuur herleide) gevonden lengten verschilden 0,13 mM., draadlengte ongeveer 232 cM. Een fout van 0.1 mM. geeft in 't resultaat een fout van $\frac{1}{46.000}$.

Aan de draden is opgehangen de verbindingsbalk der draden, steel en magneetdrager van aluminium, de magneet, een micavleugel in verdunde glycerine voor demping. De verschillende deelen zijn (op den micavleugel na) afzonderlijk en samen gewogen; het verschil was 1 mgr.; gewicht ongeveer 160 gr. Voor den micavleugel met steel, gewogen in de vloeistof zóóver als dit bij de waarnemingen het geval was, werd gevonden vóór de waarnemingen 1,444 gram, na de waarnemingen 1.457 gram, gemiddeld 1,450 gram. De fout, die hierdoor zou kunnen ontstaan, is niet groot: een verschil van 7 mgr. op het gewicht heeft op het resultaat een invoed van $\frac{1}{46000}$.

Ter bepaling van de waarde van $\frac{H}{M}$ is noodig vooral de kennis van den poolafstand van den magneet en van den afstand van de middens der naalden.

De poolafstand van den magneet, lang 16,06 cM., werd bepaald door afwijking uit de tweede hoofdpositie uit twee punten, symmetrisch

ten opzichte van de magnetometernaalden gelegen. Bij twee bepalingen waarbij als afstanden zijn genomen 80 en 100 cM., en 75 en 105 cM., werd gevonden 13,40 en 13,23 cM. Het verschil is uit waarnemingsfouten te verklaren; $\frac{1}{40}$ mM. verandering in een der afstanden geeft — ceteris paribus — eene verandering in de waarde van den poolafstand grooter dan het verschil tusschen de twee verkregen waarden. Als poolsafstand is genomen de gemiddelde waarde 13,31 cM. Het komt vrij wel overeen met $\frac{5}{6}$ der lengte, dat 13,38 cM. bedraagt.

Om den afstand van de middens der naalden te bepalen werd eerst afgeleid hun verschil in afstand met de ophangcocondraden, uit den uitslag dien de magneet aan de naalden gaf, zoowel bij den eenen stand der magnetometers, als bij omwisseling der magnetometers, waarbij de cocondraden op dezelfde plaats waren ingesteld. Bij twee waarnemingen werd dit verschil gevonden 0,007 cM. en 0,009 cM., gemiddeld 0,008 cM.; 0.001 cM. verschil in afstand heeft op 't resultaat een invloed van $\frac{1}{120.000}$.

De afstand der cocondraden werd gemeten door de draden van uit twee kijkers, 180 cM. van elkaar en ongeveer 5 M. van de magnetometers, te projecteeren op een daarachter geplaatste horizontale schaal. De wanden van het buisje van den magnetometer bleken hierbij geen invloed te hebben op den gang der stralen.

Om te komen tot de gemiddelde waarde van H gedurende een stroomdoorgang werd deze vóór en na de doorleiding bepaald. Gedurende al dien tijd werd de locaal-variometer van KOHLRAUSCH, geplaatst in een vertrek met nagenoeg constante temperatuur, afgelezen, gedurende de H bepalingen om de 2 minuten, daartusschen om de 5 minuten. Uit de constanten van den variometer, de gemiddelde aflezing gedurende de eerste H-bepaling en stroomdoorgang, en de waarde van H uit de eerste H-bepaling werd de waarde van H gedurende den doorgang van den stroom afgeleid, evenzoo uit de H, gevonden bij de tweede H-bepaling; de aldus voor H tijdens de doorleiding afgeleide waarden stemden in de meeste gevallen op of binnen $\frac{1}{9000}$ overeen, slechts enkele keeren was de afwijking $\frac{1}{6000}$ of $\frac{1}{4500}$. Uit de twee aldus afgeleide waarden van H werd het gemiddelde genomen.

De Tangentenboussoles.

Van de tangentenboussole „Noord" werden 5 middellijnen gemeten door vergelijking met een standaardmeter door middel van den kathetometer; hunne afwijking bedroeg minder dan 0,1 mM. Vóór de waarnemingen werd gevonden als gemiddelde waarde der uitwendige middellijn: 41.3833 cM. $t = 14°.5$, na afloop der waarnemingen: 41.3842 cM. $t = 17°.5$. Na herleiding op de temperatuur 17°.5 geeft de eerste waarde $2\,R = 41.3843$ cM. De overeenstemming is dus zeer goed.

De ring der tangentenboussole „Zuid" wijkt meer af van een cirkel en is bovendien niet standvastig van vorm. Toch geven de verschillende metingen goed overeenkomende middelwaarden voor de middellijn. Gemeten zijn 10 middellijnen, aan elke kant 5, die zoo goed mogelijk even ver van elkaar liggen. Gevonden is

na de waarnemingen	$2\,R = 40{,}445$ cM.	$t = 17°.3$
vóór de waarnemingen	$40{,}443$ cM.	$t = 14°.5$

terwijl een nog eerder uitgevoerde meting opleverde 40,446 cM. $t = 19°.8$. Worden deze waarden op gelijke temperatuur herleid dan is hunne afwijking veel minder dan $\frac{1}{40.000}$.

Voor het *bepalen der stroomsterkte* diende nu eens de eene, dan de andere tangentenboussole. De stroom werd geleverd door een batterij van 3 of 5 accumulatoren; in den stroomkring waren opgenomen: weerstanden, ongeveer 20 ohm, twee voltameters, een commutator en een der tangentenboussoles. De stroomsterkte bedroeg van 0.30 tot 0.45 ampère, de in de kroezen neergeslagen hoeveelheid zilver ongeveer 1 gram, in verband daarmee de stroomduur van 48 tot 32 minuten. Een halve minuut na het sluiten van den stroom werd begonnen met de aflezing van den uitslag der tangentenboussole, die vervolgens om de minuut plaats had; terwijl de stroom door de eene boussole ging, werden aan den anderen magnetometer de veranderingen in declinatie afgelezen; $^1/_4$ en $^3/_4$ gedeelte van den geheelen stroomduur na het sluiten werd de stroom gecommuteerd, gedurende den korten tijd van het commuteeren werd een kortsluiting gevormd, waarbij de stroom niet door de boussole ging; de hierdoor ontstaande fout is echter zoo gering dat zij geen invloed op het resultaat kan hebben. De invloed van het omkeeren van den stroom in de boussole op de instelling van den anderen magnetometer, laat zich voldoende nauwkeurig berekenen uit de afmetingen der boussole, den afstand en een benaderde kennis der stroomsterkte. Vóór, na en tusschen de verschillende bepalingen in werden de magnetometers gelijktijdig

afgelezen om hun loop te controleeren. De tijd werd afgelezen aan een chronometer, die 120 tikken per minuut geeft; deze werd van dag tot dag vergeleken met een astronomische klok, die zuiver liep.

De voltameters.

De kathoden waren van platina. Twee er van hadden den vorm van kroezen, de derde was een halve bol naar boven verlengd door een cilindermantel; als anode diende een cilindrische zilverstaaf. Ten einde deeltjes, die van de anode mochten vallen, tegen te houden, werd hierover een SOXHLET-huls geschoven, in den handel gebracht door SCHLEICHER en SCHÜLL. Als electrolyt diende een 20°/₀ neutrale oplossing van zilvernitraat. Dit was deels afkomstig van E. MERCK, Darmstadt, deels van de firma P. J. KIPP en ZONEN, J. W. GILTAY opvolger, Delft.

De plaatsing van twee voltameters in den stroomkring diende als controle dat geen onregelmatigheden bij de zilverafscheiding voorvielen; het gevonden gewicht van het neerslag aan de kathode stemde in de meeste gevallen binnen 0.1 mgr. overeen, één keer bedroeg het meer dan 0,2 mgr. Het gemiddelde der twee gewichten werd als gewicht van het neergeslagen zilver aangenomen.

De bij de weging gebruikte gewichten zijn gecorrigeerd door vergelijking met een standaardkilogram.

Eveneens zijn alle bij de metingen gebruikte schalen enz. gecompareerd met een standaardmeter, die op zijn beurt in onderdeelen is vergeleken met een standaardmaat van 2 dM. waarvan de correcties nauwkeurig bekend waren.

De schaalafstand bij bifilairmagnetometer en de boussoles werd gemeten met een houten lat van 3 Meter. Op afstanden van 1 Meter waren merken aangebracht, terwijl over de uiteinden geelkoperen, in millimeters verdeelde linealen verschuifbaar waren, aan het uiteinde van ivoren punten voorzien. Gemeten werd bij de boussoles, de afstand der schaal tot het dekglas, bij den bifilairmagnetometer tot den spiegel. Voor elke waarneming werd de schaalafstand gemeten, evenzoo de afstand der cocondraden van de magnetometers. De verschillende correcties in den afstand voor spiegelhelling, dekglasdikte, afstand dekglas tot spiegel, enz. werden in rekening gebracht.

De lengte van den driemeterlat bleek niet geheel constant, in den tijd van vóór de waarnemingen tot daarna bleek zij ongeveer 0,2 mM. te zijn toegenomen. Een tusschen de waarnemingen in uitgevoerde bepaling van de lengte van een onderdeel er van gaf de overtuiging dat de verandering geleidelijk was geschied. De gemiddelde waarde der lengte voor en na de waarnemingen werd als lengte voor alle

Nummer	*H*	*i*	*t*	*p*	*a* (Noord-boussole)	*a* (Zuid-boussole)
1	0.18186	0.039083	2160.05	0.94417	0.011184	
2	0.18187	0.043462	2160.05	1.05014		0.011186
3	0.18156	0.041659	2160.05	1.00647	0.011185	
4	0.18150	0.041711	2160.05	1.00759		0.011183
5	0.18157	0.045081	1920.05	0.96793		0.011184
6	0.18160	0.045481	1920.05	0.97657	0.011183	
7	0.18159	0.039307	2400.06	1.05477		0.011181
8	0.18202	0.038134	2400.06	1.02354		0.011184
9	0.18191	0.038588	24 0.05	1.03565	0.011183	
10	0.18160	0.038770	2400.06	1.04007	0.011178	
11	0.18161	0.03 629	2880.07	1.01895		0.011183
12	0.18157	0.033271	2640.06	1.07048	0.011179	
13	0.18162	0.036644	2400.06	0. 8335		0.011181
14	0.18189	0.030924	2880.07	0.995 1	0.011182	
15	0.18170	0.039813	2880.07	0.9 248	0.011184	
16	0.18198	0.030284	2880.07	0.97501		0.011179
17	0.18164	0.040637	2160.05	0.98136	0.011180	
18	0.18123	0.043140	2160.05	1.04181		0.011180
19	0.18155	0.033 82	2640.06	0.98849		0.011183
20	0.18192	0.037478	2400.06	1.0 565		0.011180
21	0.18163	0.039023	2400.06	1.04695	0.011179	
22	0.18140	0.035231	2640.06	1.03997	0.011181	
23	0.18163	0.037327	2400.05	1.00162	0.011181	
24	0.18191	0.037678	2400.05	1.01106		0.011181
				Gemiddeld	0.01118 6	0.0111821
					±0.0000066	±0.0000060
					(middelbare fout).	

Hierin beteekent: *H* de horizontale intensiteit, *i* de stroomsterkte, *t* de tijd, *p* het gewicht van het neergeslagen zilver, *a* het electrochemisch aequivalent, alles uitgedrukt in c. g. s. eenheden.

waarnemingen genomen. Op het resultaat zal dit van heel weinig invloed zijn; de eerste waarden van het aequivalent worden daardoor iets te groot, de laatste iets te klein gevonden. Het verschil bedraagt echter niet meer dan $\frac{1}{16.000}$. De schaalafstand was voor de boussoles ongeveer 314.2 cM., voor den bifilairmagnetometer ongeveer 317.5 cM.

In het geheel zijn 24 bepalingen van het electrochemisch aequivalent van zilver gedaan. De resultaten zijn in de voorgaande tabel opgenomen.

De uit de twee boussoles afgeleide waarden voor het electrochemisch aequivalent a verschillen minder dan $\frac{1}{20.000}$.

Als gemiddelde van alle bepalingen komt:

$$a = \underline{\underline{0.0111818}} \pm 0.0000004. \ (mg).$$

In verband met de overeenstemming der verschillende metingen meenen wij dit getal op $\frac{1}{10000}$ nauwkeurig te kunnen aannemen. De waarnemingen zullen later uitvoerig worden gepubliceerd.

Natuurkundig Laboratorium, Rijks-Universiteit Groningen.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM doet mede namens den Heer A. H. W. ATEN, chem. docts. een mededeeling over: *„Abnormale oplosbaarheidslijnen bij binaire mengsels tengevolge van het bestaan van verbindingen in de oplossing".*

Ten vorigen jare [1]) werd door mij, aan de hand van een onderzoek over het acetaldehyd en zijn polymeer paraldehyd, getoond op welke wijze de phasenevenwichten bij stoffen, die in vloeibaren en gasvormigen toestand uit mengsels van twee molekuulsoorten bestaan, welke in elkander kunnen worden omgezet, samenhangen met phasenevenwichten in binaire mengsels.

Deze beschouwingswijze is voor verdere uitbreiding vatbaar en zoo kunnen wij de phasenevenwichten in binaire mengsels beschouwen, waarin de twee komponenten eene of meer verbindingen aangaan.

Beperken wij ons tot het eerste geval. Bestaat er evenwicht, dan zal de hoeveelheid der verbinding in vloeistof- of dampmengsel afhan-

1) Sept. 1902.

[illegible] deelen en van [illegible]

[illegible] en [illegible]

[illegible] van [illegible]

[illegible] Zij zeidt [illegible]

[illegible] van [illegible]

Op dezelfde wijze handelende zou men voor allerlei temperaturen de reëele samenstelling der oplossingen, die bij allerlei temperaturen met vast a_2 in evenwicht zijn, verkrijgen en evenzoo hunne brutosamenstelling, als men ze beschouwt als binair systeem uit a_2 en b_2 opgebouwd.

Hetzelfde zou ten opzichte van de vloeistoffen met vast b_2 of vast ab in evenwicht kunnen bepaald worden. Hieruit blijkt dat de evenwichten van binaire mengsels, waarin uit de komponenten eene dissociabele verbinding gevormd kan worden, eigenlijk op te vatten zijn als ternaire mengsels met eene beperkende voorwaarde, die ligt opgesloten in het dissociatie-evenwicht in de vloeistof.

Daarom zal de vorm der oplosbaarheidslijnen, welke men in het als binair mengsel beschouwde stelsel verkrijgt, geheel afhankelijk zijn van de wijze, waarop bij temperatuurverandering de dissociatie in de vloeistofphase en de smeltvlakken van de komponenten en van hare verbinding verloopen.

Aan de hand dezer beschouwingen zijn nu door den heer Aten verschillende theoretisch mogelijke gevallen uitgewerkt, die eensdeels abnormale oplosbaarheidslijnen verklaren kunnen, anderdeels nog onontdekte verschijnselen aangeven.

Nemen we allereerst aan dat de verbinding ab in vloeibaren staat exotherm is.

In zoodanig geval neemt de dissociatie der verbinding bij stijgende temperatuur eerst weinig, dan zeer sterk, later weer zeer weinig toe. Teekenen we in den driehoek eene reeks van dissociatieisothermen voor gelijke temperatuur-intervallen, dan zullen deze bij zeer hooge temperatuur dicht langs de zijde a_2b_2 vallen en weinig verschillen, later sterk uiteenloopen en ten slotte weer dicht bij elkander komen en de zijden a_2ab en b_2ab naderen. In Fig 2 zijn 9 dergelijke isothermen aangegeven.

Teekenen we nu voor dezelfde temperatuurreeks de oplosbaarheidsisothermen van a_2, waarbij we als meest normaal geval weer aannemen dat deze bij daling der temperatuur steeds dichter bij elkaar vallen (9 tot 1).

De meetkunstige plaats van de snijpunten van dissociatie- en oplossingsisothermen is dan de projectie van de ruimtesmeltkromme voor a_2.

Door projectie op de zijde a_2b_2 krijgen we de brutosamenstelling uitgedrukt in a_2 en b_2, en door nu als ordinaat de temperatuur uit te zetten de oplosbaarheidslijn $ABCDEF$, aanvangende in het smeltpunt A. De aldus geteekende lijn vertoont nu drie stukken EF, FC en CBA, die vooral bij vele zouten herhaalde malen in verschillende combinatie aangetroffen zijn en waarvan vooral het middelste gedeelte

belangrijk is, omdat hier de oplosbaarheid van de komponent *a* bij stijgende temperatuur *afneemt*. De oploswarmte is hier thermochemisch

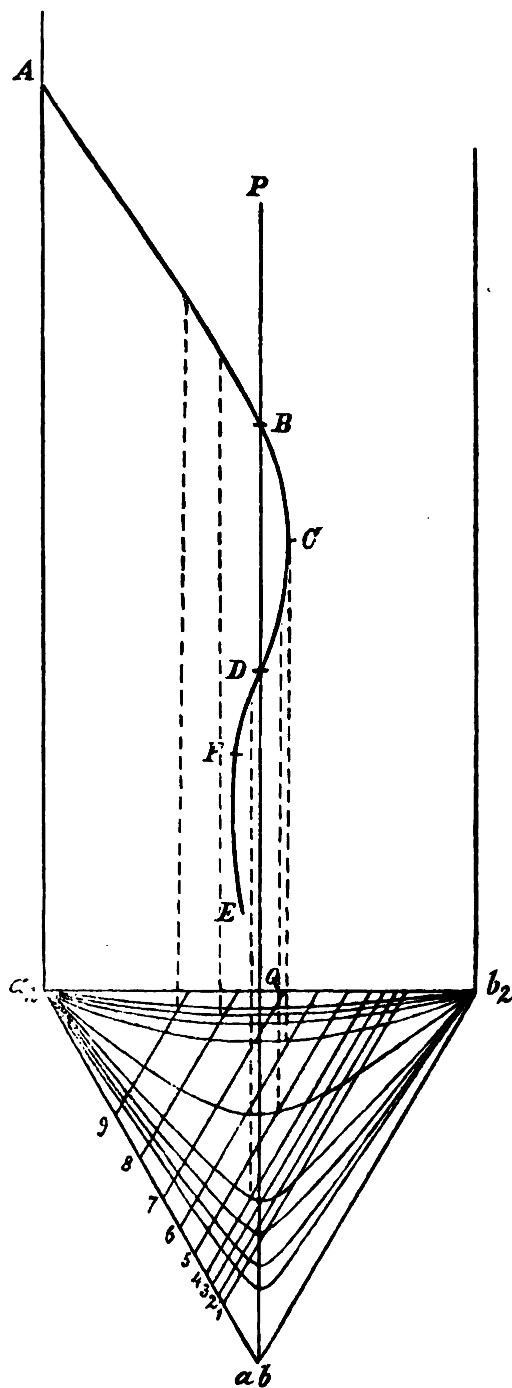


Fig. 2.

positief, in F en C gelijk nul. De verklaring wordt nu als volgt.

Het oplossen van de vaste stof a, op zichzelf beschouwd, zal gepaard gaan met warmte-opname, de vorming van de verbinding, omdat deze exotherm is, met warmte-afgave. In dat temperatuur-gebied waar de vorming van de verbinding hoofdzakelijk plaats vindt, kan het dus gebeuren, dat de vormingswarmte van de verbinding de warmte, die bij het oplossen geabsorbeerd wordt, in grootte overtreft zoodat er door deze twee oorzaken te zamen warmte vrijkomt. Dit is het geval van F tot C, tusschen welke temperaturen zooals men in den driehoek ziet, de dissociatie-isothermen het sterkst uiteenloopen, dus de hoeveelheid van de gevormde verbinding het sterkst met dalende temperatuur toeneemt.

De oplossings-isothermen voor a_2 zullen bij genoegzaam lage temperatuur naderen tot de zijde $b_2 ab$. Wordt ook bij lagere temperatuur de verbinding totaal, dan zal ten slotte het snijpunt van de dissociatie- en smelt-isotherme zeer dicht bij het hoekpunt van de verbinding liggen en de geprojecteerde smeltlijn zal dus asymptotisch loopen aan de rechte $P\,Q$, die de samenstelling van de verbinding aangeeft. Ook is het mogelijk, dat de smeltkromme de rechte $P\,Q$ niet voor de tweede maal snijdt, in D, maar rechts van $P\,Q$ blijft.

Wanneer er reeds bij hooger temperatuur meer van de verbinding aanwezig is, verschuift de bocht meer naar links, zoodat het gebeuren kan, dat de smeltlijn niet door $P\,Q$ gesneden wordt.

Vindt de vorming van de verbinding over een grooter temperatuur traject plaats, dan kan de bocht $B\,C\,D\,F$ uit de lijn wegvallen, en er alleen een sterker hellend gedeelte overblijven.

Op soortgelijke wijze kan ook de oplosbaarheidslijn voor de verbinding ab of voor de komponent b_2 bepaald worden. De verschillende vormen, welke deze lijnen in hun geheel of in die gedeelten welke door hunne onderlinge ontmoeting alleen bestaanbaar zijn, aannemen, hangen weder geheel af van de wijze, waarop deze oplossingsisothermen ten opzichte van de dissociatie-isothermen verschuiven.

Zoo zijn al de bekende gevallen van samentreffen van lijnen der komponenten met die der verbinding af te leiden. Ook blijkt hoe het geval mogelijk is, dat de verbinding die tendeele in de vloeistof bestaat, *niet* tot afscheiding in vasten toestand komen kan en dus bij de stolling der komponenten weer ontleed moet worden.

Daarbenevens blijkt echter het geval mogelijk te zijn — tot dusverre onbekend — dat na de stolling der beide komponenten bij *afkoeling* op nieuw vloeistof optreedt, waaruit bij verdere afkoeling zich de verbinding afzet (Fig. 3). Dit geval is mogelijk, wanneer de

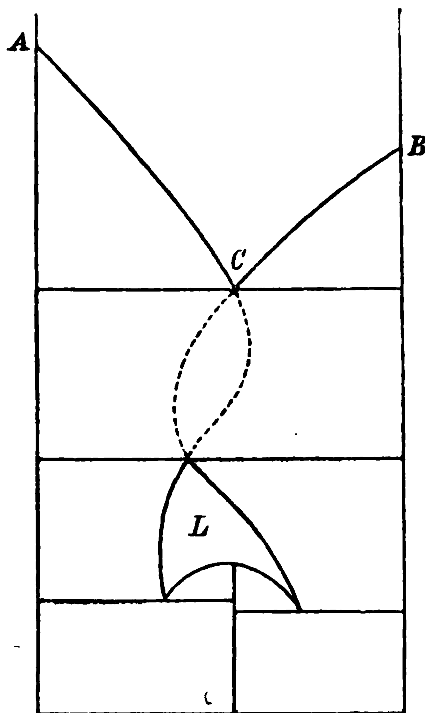


Fig. 3.

lijnen der komponenten de gestalte van Fig. 2 hebben en elkaar ontmoeten boven C.

In de ruimte met L aangeduid bestaan dan weder onverzadigde oplossingen, alle gelegen beneden het entectisch punt C van $a+b$.

Wanneer de verbinding endotherm is, is de volgorde der dissociatie-isothermen de omgekeerde van die in Fig. 2 aangeduid. Zonder de bijzonderheden, welke zich dan bij de oplosbaarheidslijnen kunnen vertoonen alle na te gaan, zij hier slechts de opmerkzaamheid gevestigd op twee tot dusverre geheel onbekende typen van smeltlijnen welke kunnen optreden (Fig. 4 en 5).

In de eerste figuur bestaat de merkwaardigheid, dat de verbinding met de component a zoowel een eutektisch punt C als een overgangspunt D vormt. In de tweede treedt de smeltlijn der verbinding als een gesloten kromme op, met twee vertikale raaklijnen in punten waar de oploswarmte nul is en twee smeltpunten. In het bovenste punt

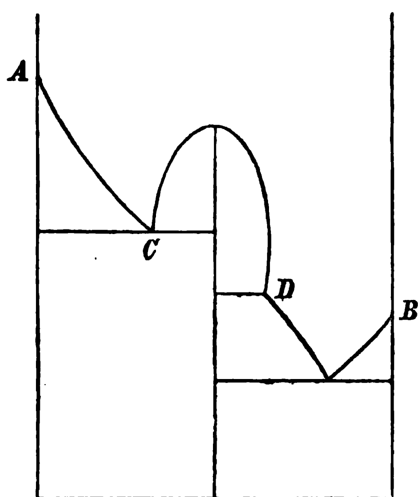


Fig. 4

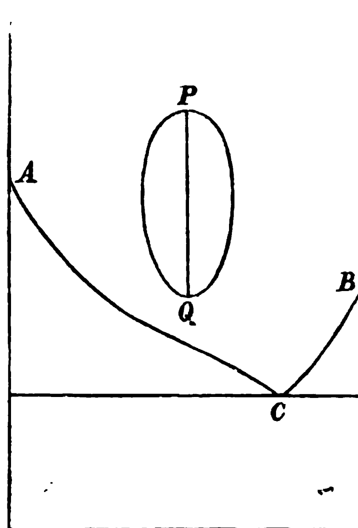


Fig. 5.

P gaat de verbinding onder warmtetoevoer in vloeibaren staat over. Deze warmtoevoer bestaat hier uit twee factoren, de gewone smeltwarmte en de warmte die ontwikkeld wordt, wanneer een deel der vloeibare (endotherme) verbinding zich ontleedt, tot het evenwicht in de vloeistof bereikt is. Daar bij hooger temperaturen de quantiteit der verbinding in de vloeistof groot is, zal de tweede warmtequantiteit klein zijn in vergelijking met de eerste en de smelting in haar geheel warmte absorbeeren.

Bij *Q* daarentegen is het juist omgekeerd, omdat bij lage temperatuur in de vloeistof weinig verbinding bestaat, hier kan de dissociatie van een belangrijk deel der vloeibare verbinding zooveel warmte ontwikkelen, dat deze de eigenlijke smeltwarmte der vaste verbinding overtreft. De totale smelting geeft dus warmte en in verband hiermee ligt het vloeistofgebied beneden *Q*.

Tot dusverre zijn echter geen endotherme verbindingen in vloeibaren staat bekend.

Physiologie. — De Heer WINKLER, biedt eene mededeeling aan van den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „*Over tactiele nabeelden*".

In 1881 werd door GOLDSCHEIDER in zijn dissertatie over „die Lehre von den specifischen Energien der Sinnesorgane" het volgend feit vermeld:

„Wenn man mit einer Messerspitze schnell, am besten die Hohlhand berührt, so tritt momentan nur die Tastempfindung auf, welcher dann erst der stechende Schmerz folgt. Dasselbe kann man bei einem leichten Schlag mit der flachen Messerklinge wahrnehmen."

In het Zeitschrift f. Klin. Mediz. 1891 20. 4—6, komt hij in een artikel mede onderteekend door Prof. GAD op dat verschijnsel terug. Later is dit artikel, getiteld: „Ueber die Summation von Hautreizen" in zijn Gesammelte Abhandlungen Bd. I, pag. 397 op nieuw afgedrukt.

De voorwaarden waaronder het verschijnsel zich voordoet, worden daar nauwkeuriger in beschreven. Volgens GOLDSCHEIDER bereikt men het beste resultaat wanneer men met een speldepunt een korten zwakken druk op de huid van den hand-rug of handpalm uitoefent: „so hat man ausser der ersten sofort eintretenden stechenden Empfindung *nach einem empfindungslosen Intervall* eine *zweite*, gleichfalls stechende Empfindung, welche sich in ihrem Character dadurch von der ersten unterscheidet, dass ihr nichts von Tastempfindung beigemischt ist, sie vielmehr gleichsam wie von innen zu kommen scheint.

Bei mässiger, noch nicht schmerzhafter Intensität der primären Empfindung kann die secundäre schmerzhaft sein ..... Das Phänomen der secundären Empfindung tritt schon bei sehr schwachen, vom Schwellenwerth nicht weit entfernten Reizen auf."

Het verschijnsel is verder door GAD en GOLDSCHEIDER experimenteel onderzocht en opgevat als een door summatie van prikkels ontstane gewaarwording.

Eveneens is door hen reeds gewezen op de analogie met de nabeelden, die bij kortdurende lichtprikkels op de retina opgewekt worden.

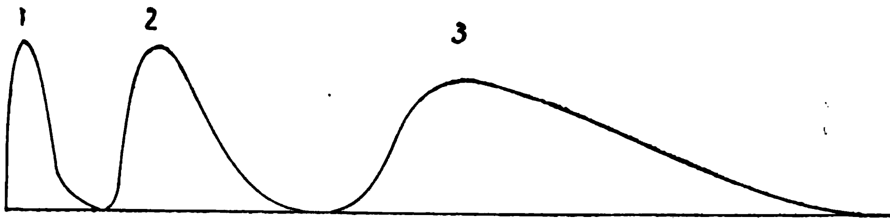
Een nauwkeurige analyse der subjectieve verschijnselen, die ontstaan. wanneer men het door GOLDSCHEIDER aangegeven experiment verricht, leert ons echter, dat de overeenstemming tusschen hetgeen bij de huid en bij het oog geschiedt, oneindig veel grooter is, dan men oppervlakkig zoude denken.

Het blijkt namelijk, dat aan GOLDSCHEIDER's beschrijving nog iets toegevoegd kan worden. De subjectieve indruk, houdt niet op bij de secundaire gewaarwording, doch constant valt nog een *tertiaire gewaarwording* op te merken.

Zoodra ik de proef van GOLDSCHEIDER bij mij zelven verricht, dus met een stompe speldpunt een zeer kortdurenden, doch zeer zwakken prik op de huid geef, waarbij de huid nauwelijks $^1/_2$ millimeter ingedrukt wordt, ontstaat bijna gelijktijdig met de aanraking de eerste, primaire gewaarwording. Na een interval van 0.8—0.96 seconden ontstaat de secundaire gewaarwording, overeenkomstig GOLDSCHEIDER's beschrijving.

Eén tot drie seconden ongeveer later, volgt nu een tertiaire gewaarwording van een eigenaardig prikkelend, jeukend gevoel, dat onwillekeurig noopt om met de hand te wrijven over het getroffen huiddeel. Deze laatste gewaarwording ontstaat vrij langzaam, bereikt in ruim één seconde haar maximum en verdwijnt dan veel langzamer. De duur van die eerste gewaarwording bedraagt een zeer klein onderdeel van 1 seconde, de tweede gewaarwording duurt eveneens kort, doch meestal wat langer dan de eerste; de tertiaire gewaarwording is van nog langeren duur en bedraagt van 2—10 seconden, ja bij ietwat grooter intensiteit van den prik zelfs nog langer. Graphisch kunnen wij het verloop der drie gewaarwordingen voorstellen door een figuur. (zie p. 653).

De analogie met de nabeelden van het oog zooals deze door v. KRIES, HESS, HAMAKER en andere onderzoekers van den laatsten tijd beschreven zijn, valt direct op. Ook daar vinden wij het primaire beeld gevolgd door den satelliet, waarop eindelijk het tertiaire positieve



Figuur 1.

nabeeld volgt. Dit laatste wordt nog steeds gevolgd door een negatief nabeeld. HESS meent, dat ook negatieve nabeelden volgen op het primaire beeld en den satelliet. Hij stelt schematisch de totale gegewaarwording voor als een sterk gedempte sinusoïde met toenemenden duur der periode; zie fig. 2, waarin 1 het direkte beeld, 3

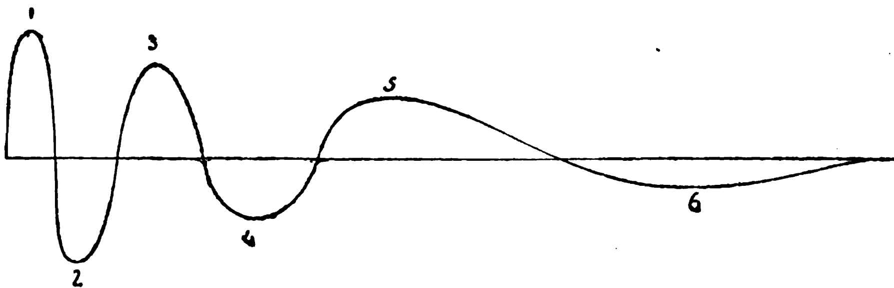


Fig. 2.

de satelliet, 5 het positieve nabeeld voorstelt, terwijl 6 het laatste gemakkelijk zichtbare negatieve nabeeld aanduidt. Hij zelf beweert ook de negatieve nabeelden 2 en 4 te zien, hetgeen mij nog niet is mogen gelukken: ik twijfel op verschillende gronden, die ik hier niet kan aangeven aan het bestaan der nabeelden 2 en 4.

Hoe dit ook zij, ik wensch alleen opmerkzaam te maken op de overeenstemming, die de tactiele gewaarwording, volgend op een enkele zwakke aanraking met een speldepunt, biedt met de gezamenlijke positieve nabeelden van het oog, dus met de combinatie 1, 3 en 5. Dat wij inderdaad bij het gevoelsorgaan en in het oog met analoge verschijnselen te doen hebben, schijnt mij geen oogenblik twijfelachtig. De verschijnselen stemmen overeen in hun verloop: de *relatieve* duur van elk der onderdeelen is bij beide zintuigen volkomen gelijk, terwijl alleen de absolute duur eenigszins grooter is bij de huid. Verder bestaat nog daarin een overeenstemming, dat de kwaliteit der drie afzonderlijke beelden onderling verschillend is, zoowel bij het oog als bij de huid. Ik wensch dit laatste feit zeer

uitdrukkelijk uit te spreken, omdat daardoor de mogelijkheid gegeven wordt voor een geheel andere opvatting als die van GOLDSCHEIDER, of die van HESS. GOLDSCHEIDER's proeven zelfs, die hij voor zijn summatie-hypothese heeft aangevoerd, schijnen mij een geheel andere verklaring toe te laten.

GOLDSCHEIDER vindt toch, dat één enkele inductiestoot, hoe sterk ook, als huidprikkel aangewend, nimmer de secundaire gewaarwording kan opwekken, terwijl een 3 of 4-tal snel opeenvolgende inductiestooten, zelfs vrij zwakke, dit gemakkelijk en constant deden.

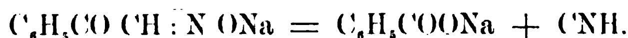
Nu wijs ik slechts op de vaatzenuwen. Worden deze met frequente stroomstooten geprikkeld, dan reageeren zij met een vasoconstrictie. Bij langzame stroomstooten treedt eerst vasoconstrictie en dan vasodilatatie op. Bij zeer langzame stooten volgt uitsluitend dilatatie. Prikkelt men ten slotte een perifeere motorische zenuw, die zoowel dwars gestreepte spiervezelen innerveert als gladde vaatspieren, dan kan het voorkomen, dat bij een enkele inductieslag alleen contractie der dwarsgestreepte vezelen optreedt. Bij meerdere, in een daartoe geschikten rhytmus op elkaar volgende, elementaire prikkels, zal onder gunstige omstandigheden eerst een contractie der dwarse bundels, vervolgens der vasoconstrictoren en ten slotte der vasodilatatoren optreden.

Zoodra men veronderstelt, dat in de retina of de huid meer dan één soort van eindorganen aanwezig is, dan bestaat de mogelijkheid dat één soort daarvan slechts reageert op kortdurende prikkels, terwijl andere organen op langer durende prikkels reageeren. Bij een bepaalden duur of intensiteit van den prikkel zullen beide reageeren, ieder met hun eigen latente periode evenals dit bij de dwarse spieren, de vasoconstrictoren en de vasodilatatoren het geval is, zoodat wij twee op elkaar volgende gewaarwordingen zullen krijgen. Zijn er drie prikkelbare organen, dan zullen zelfs 3 van elkander afscheidbare gewaarwordingen kunnen optreden, zooals dit het geval is bij de huid en bij de retina.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt eene mededeeling aan namens den Heer C. H. SLUITER over: *„De omzetting van isonitrosoacetophenonnatrium in benzoëzuurnatrium en cyaanwaterstof*.

Toen CLAISEN zijne bekende condensatiemethode ontdekt had en o. a. voor ketonen had aangetoond dat de waterstof van de methylgroep die naast de carbonylgroep gelegen is gemakkelijk vervangbaar is, stelde hij ook vast dat met behulp van amylnitriet en natrium-

alcoholaat de isonitrosoketonen konden verkregen worden[1]). Te zamen met MANASSE[2]) onderzocht hij de eigenschappen van het isonitroso-acetophenon : $C_6H_5COCH:NOH$. Dit lichaam bleek een vrij sterk zuur te zijn. Het natriumzout ondergaat bij aanraken met een heet voorwerp, door bevochtigen met een droppel sterk zuur of door verwarmen met overmaat natronloog eene merkwaardige omzetting in benzoëzuurnatrium en cyaanwaterstof:



$$C_6H_5CO\,CH:N\,ONa = C_6H_5COONa + CNH.$$

Het HCN-molecule wordt dus als 't ware uit het molecule van het natriumzout weggenomen terwijl ONa naar de carbonylgroep gaat. CLAISEN deelt nog mede dat na verhitting gedurende twee dagen met 2 mol. norm. natron het natriumzout volledig in cyaan- en benzoëzuurnatrium was omgezet.

Het was van belang deze reactie aan een nader dynamisch onderzoek te onderwerpen, met name hare orde te bepalen en den invloed van de toevoeging van alkali en van een zout, benevens die van het oplosmiddel te onderzoeken.

Het natriumzout werd op de door CLAISEN aangegeven wijze gemaakt. Daar het zout geheel zuiver moest zijn werd het uit het door omkristallisatie uit chloroform verkregen vrije isonitrosoderivaat bereid door neutralisatie met de aequivalente hoeveelheid natriumalcoholaat.

Maakt men gebruik van met water verdunden alcohol (70°/₀) en praecipiteert men het zout door toevoeging van aether dan verkrijgt men een geel gekleurd hydraat dat vier mol. kristalwater bevat.

Gev. 29.5°/₀ H_2O. Ber. voor $C_8H_7O_2NNa$, 4 aq 29.6°/₀. Het bij droging verkregen natriumzout bevatte 13.5°/₀ Na, berekend 13.45°/₀. Bij zachte verwarming wordt het gele zout onder waterverlies oranjerood, de kleur van het watervrije zout.

Na eenige vergeefsche pogingen om te trachten langs titrimetrischen weg de omzetting te vervolgen werd gevonden dat zulks met behulp van den colorimeter zeer scherp kan geschieden. Het natriumzout toch is in waterige oplossing geel gekleurd; de gevormde omzettingsproducten zijn kleurloos.

Bij de voorproeven, noodig voor het vaststellen van de eigenschappen der colorimetrische standaardvloeistof, bleek nu dat door de verdunning met water de kleur van het opgeloste zout zich wijzigt. De geconcentreerde oplossingen van het natriumzout hebben een oranjetint die bij verdunning geel wordt; de proef leerde verder dat indien men

[1]) Ber. 20. 656.

[2]) Ber. 20. 2194.

werkt met oplossingen van 1 $^0/_0$ of lager de kleursverandering evenredig aan de verdunning mag worden gesteld. Voor meer geconcentreerde oplossingen geldt dit niet; 100 c.c.m. van eene 1 $^0/_0$ oplossing is colorimetrisch gelijkwaardig met 47 c.c.m. van een 2 $^0/_0$ oplossing en niet met 50 c.c.m.

Het ligt voor de hand deze verschijnselen in verband te brengen met het toenemen der electrolytische dissociatie van het zout met de verdunning. Daar de waterige oplossing alkalisch reageert treedt ook eene merkbare hydrolytische ontleding op; het bedrag hiervan zal ik trachten nog nader vast te stellen.

Uit eenige voorproeven was verder gebleken dat temperaturen van 50° à 70° zich voor de bepaling der reactiesnelheid goed leenen. Bij de uitvoering der proeven werd eene afgewogen hoeveelheid zout opgelost in vooraf verwarmd water, zoodat bij het brengen der oplossing in den thermostaat het temperatuurevenwicht spoedig bereikt was. Na bepaalde tijden werd een gedeelte der oplossing door een pipet uit de flesch genomen, direct sterk afgekoeld en, zoo noodig na verdunning tot op ongeveer 1 $^0/_0$, colorimetrisch met de standaard-oplossing vergeleken. Als zoodanig diende de vloeistof die de eerste maal, dus als de meting aanving, uit de flesch werd genomen; afzonderlijke proeven hadden bewezen dat bij gewone temperatuur de omzetting zoo langzaam verloopt dat deze binnen 24 uur colorimetrisch niet meetbaar is.

De proef werd in 't algemeen voortgezet totdat 30 à 40 $^0/_0$ van het zout was omgezet; zulks was bij 60° na $1^1/_2$—2 uur het geval.

Het is nu gebleken dat de ontleding van het isonitrosoacetophenonnatrium verloopt volgens de vergelijking der eerste orde; zij is monomoleculair daar de reactieconstante onafhankelijk is van de concentratie. Zoo werd gevonden bij 53°.6 voor een 1 $^0/_0$ oplossing $k = 0{,}00062$, voor eene 5 $^0/_0$ oplossing $k = 0.00059$ (tijd in min.).[1] De stijging der reactiesnelheid met de temp. bleek uit de volgende getallen: 1 $^0/_0$ oplossing bij 60°.1, $k = 0.0023$; bij 70°.0, $k = 0.0048$.[2]

Eigenaardig is de invloed van een zout met gelijknamig jon en van vrij alkali. Dat de toevoeging van NaCl de electrolytische dissociatie van het natriumzout terugdringt was te verwachten en kan colorimetrisch gemakkelijk geconstateerd worden; die van 1 mol. NaCl en van 1 mol. NaOH (of van 1 mol. KCN) verhoogt de kleur eener 1 $^0/_0$

[1]) Bij oplossingen van hoogere concentratie treedt na eenigen tijd een sterker worden der kleur op, blijkbaar door polymerisatie van het gevormde HCN.

[2]) 0.8 $^0/_0$ opl. bij 69°.0 $k = 0.0045$. De temperatuur coeff. schijnt met stijgende temp. af te nemen; dit punt eischt een nader onderzoek.

oplossing in de verhouding van ± 93 tot 100, die van 10 mol. NaOH in de verhouding van 81 tot 100.

Nu hebben echter NaCl en NaOH eveneens een vertragenden invloed op de reactiesnelheid. Zoo werd gevonden voor 1°/₀ opl. bij 60°.1 met 1 mol. NaCl, $k = 0.0015$; $^1/_{10}$ mol. NaOH, 0.0014; 1 mol. NaOH, $k = 0.0015$ terwijl voor zuiver water $k = 0.0023$. Nog werd een proef genomen waarbij aan de vloeistof, nadat de omzetting in zuiver water voor een zeker bedrag was afgeloopen, $^1/_2$ mol. NaOH werd toegevoegd: de k daalde toen van 0.0022 op 0.0013 (temp. 60°.1). Voegt men van af den aanvang een groote overmaat NaOH toe dan bereikt de omzettingssnelheid echter weer hetzelfde bedrag als voor zuiver water; voor 10 mol. NaOH is n.m. $k = 0.0022$.

Men heeft hier te maken met een specialen onbekenden invloed van de toegevoegde stoffen; deze zullen wel is waar door het terugdringen der electrolytische dissociatie de concentratie der zich omzettende moleculen [hetzij het zout mol. of het zuurjon] wijzigen; daar echter de reactieconstante van de concentratie onafhankelijk is kan zulks de daling van die constante niet verklaren.

In drogen toestand is het zout bestendiger dan in oplossing; het was toch na verhitting gedurende ± $2^1/_2$ u. op 60° niet merkbaar omgezet; de reuk naar HCN trad niet op. Bij 70° kleurt het zich na eenigen tijd donker, onder ontwikkeling van HCN; de omzetting is dan blijkbaar meer gecompliceerd.

Eindelijk werd de omzettingssnelheid ook nog bepaald in methyl- en aethylalcohol; die in aethylalcohol is het kleinst, terwijl methylalcohol tusschen water en aethylalcohol in staat. Gevonden werd n.m. bij 60°.1 voor 1°/₀ opl.: in water 0.0023, in abs. methylalcohol 0.0017, in methylalcohol van 97°/₀ 0.0018, voor eene $^1/_2$°/₀ opl.: in aethylalcohol van 97°/₀ 0.0010, voor aethylalcohol van 50°/₀ 0.0013. De toevoeging van water bevordert dus de omzetting.

De intensiteit der kleur van eene oplossing van gelijk gehalte aan natriumzout is voor aethylalcohol het grootst, voor methylalcohol kleiner en voor water het kleinst [1]); dit verschijnsel staat ongetwijfeld in verband met het feit dat de electrolytische dissociatie van zouten in de genoemde oplosmiddelen in de aangegeven volgorde toeneemt.

Amsterdam, Dec. 1903. *Org. Chem. Lab. d. Univ.*

[1]) Ook de oplosbaarheid van het zout is in aethylalcohol het geringst.

Scheikunde.

Van de olieachtige dibenzalhexosen zijn die, welke van mannose, glucose en galactose zijn afgeleid zwak rechtsdraaiend, de uit fructose en sorbose gevormde producten zwak linksdraaiend. Dat zij nog een hydroxylgroep bevatten werd reeds opgemerkt; ook deze acetylderivaten zijn tot nu toe niet kristallijn verkregen.

De *glucosiden* reageeren veel gemakkelijker met benzaldehyde dan de suikers. Bij het oplossen dezer stoffen in benzaldehyd en koken gedurende eenige uren onder toevoeging van een weinig watervrij natriumsulfaat, worden de benzalderivaten, alle goed kristalliseerende lichamen, gevormd.

Monobenzal α- methylglucoside,	sm.pt. 158°,	$[\alpha]_D = + 85°$.
„ „ β. „ „	sm.pt. 194°,	$[\alpha]_D = - 75°$.
„ „ *methylmannoside*,	sm.pt. 110°,	zwak linksdr.
Di „ „ „	„ 178°,	$[\alpha]_D = - 5°$.

De twee laatste ontstaan gelijktijdig; zij zijn door warm water te scheiden.

Nog zij opgemerkt dat ook andere aromatische aldehyden, zooals p-toluylaldehyd en cuminol met suikers in verbinding treden; het salicylaldehyd wordt door P_2O_5 te gemakkelijk in disalicylaldehyd overgevoerd om met de suikers te kunnen reageeren; zijne derivaten met glucosiden zijn echter reeds verkregen.

De nadere bijzonderheden van dit onderzoek zullen later uitvoeriger in het Recueil worden gepubliceerd.

Amsterdam, Nov. 1903. *Labor. v. h. Dep. v. Fin.*

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt namens den Heer Dr. A. Smits een mededeeling aan over: „*Het beloop der oplosbaarheidskromme in het gebied der kritische temperaturen van binaire mengsels.*" (Tweede mededeeling).

In mijn vorige verhandeling [1]) over dit onderwerp zijn in de figuren 3 en 4 de *p-x*-doorsneden geteekend voor verschillende temperaturen, aanvangende met de kritische temperatuur van *A* en eindigende bij het smeltpunt van *B*. Fig. 3 geldt voor het geval dat de driephasenlijn geheel onder de plooipunts of kritische kromme ligt, en Fig. 4 had betrekking op het geval dat de driephasenlijn de plooi-

[1]) Verslag Koninkl. Akad. 26 Sept. 1903, pag. 335.

puntskromme snijdt. Om uit de vereeniging der verschillende p-x-doorsneden de T-x-projectie te verkrijgen was met de verandering van den druk geen rekening gehouden.

Ter aanvulling van het voorgaande zal hier de werkelijke opeenvolging der p-x-doorsneden voor verschillende temperaturen worden weergegeven.

Fig. 1.

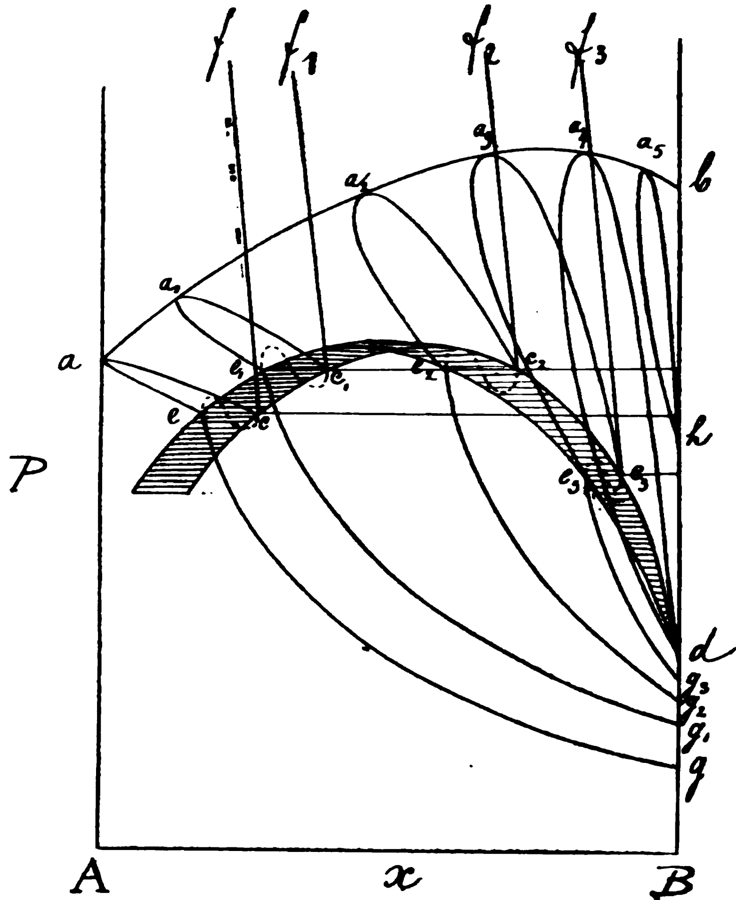


Fig. 1 geldt voor het geval, dat de drie-phasenlijn geheel onder de plooipuntskromme ligt. $c\,c_1\,c_2\,c_3\,d$ is de kromme der met vast B verzadigde oplossingen; $e\,e_1\,e_2\,e_3\,d$ is de kromme der met deze verzadigde oplossingen coëxisteerende dampen. Beide krommen eindigen in 't punt d, het smeltpunt van B. De geärceerde strook $e\,e_1\,e_2\,e_3\,d\,c_3\,c_2\,c_1\,c$ rijst eerst van lagere temperatuur komende, bereikt een maximum en daalt dan weer.

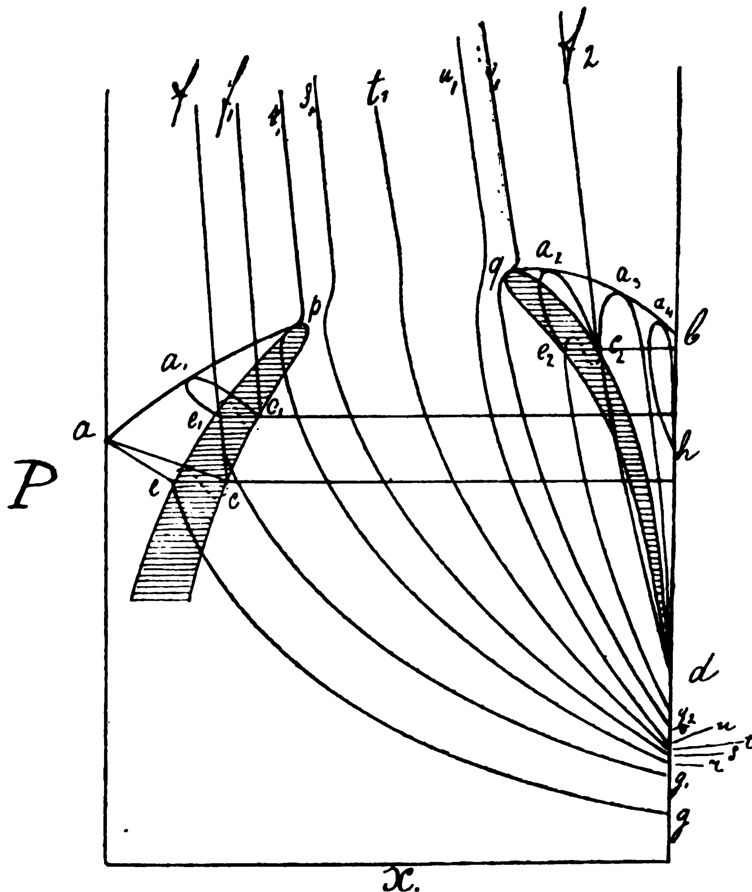
De lijn $a\,a_1\,a_2\,a_3\,a_4\,a_5\,b$ is de schijnbare omtrek van het p-x-t-vlak

ten opzichte van het p-x-vlak, of de M-kromme. In de vroegere voorstelling daarentegen was de kromme $a\,a_1\,a_2\,a_3\,b$ de schijnbare omtrek van het p-x-t-vlak ten opzichte van het T-x-vlak of de R-kromme.

Zoowals VAN DER WAALS heeft bewezen zijn de lijnen $g\,e$ en $c\,f$ twee stukken van één continue kromme met een gedeeltelijk niet realiseerbaar tusschenstuk en twee vertikale raaklijnen.

Fig. 2 stelt het geval voor, dat de drie-phasenlijn de plooipuntskromme snijdt.

Fig. 2.



Bij p gaat hier de lijn der verzadigde oplossingen $c\,c_1$ vloeiend in de lijn der verzadigde dampen $e\,e_1$ over.

De lijn $a\,a_1$ raakt de kromme $e\,e_1\,p\,c_1\,c$ in p en wordt daar metastabiel om bij q weer stabiel te worden. Bij q nemen we hetzelfde waar als bij p n.l. een samenvloeiing van de lijnen $d\,c_2$ en $d\,e_2$. De lijnen $r\,p\,r_1$ en $v\,q\,v_1$ die aangeven de fluïde phasen, welke met

[illegible]

Zoo [illegible] een dieper [illegible] temperaturen [illegible]

[illegible] waarbij de [illegible]

Voor een [illegible] kritische temperatuur van A krijgen wij de volgende [illegible]. Fig. 3.

Aa geeft aan het mol. vol. van den verzadigden damp van *A*. *Ad* dat van vloeibaar *A*. *Be* is het mol. vol. van den verzadigden damp van *B* en *Bf* het mol. vol. van vast *B*.

ab geeft aan de mol. vol. van de dampmengsels *A* + *B*. coëxisteerende met de vloeistofmengsels, waarvoor de lijn *dc* de moleculaire volumina aangeeft.

Het punt *b* duidt aan het mol. vol. van den met *B* verzadigden damp en *c* het mol. vol. van de met *B* verzadigde vloeistof. *abcd* is het gebied van de phasencomplexen *L* + *G*. de daarin getrokken nodenlijntjes verbinden de coëxisteerende toestanden.

[1] Verslag Koninkl. Akad. 31 Oct. 1903. pag. 439 en 28 Nov. 1903, pag. 606.

[2] l. c.

[3] Dit is het geval wanneer de kromme oorspronkelijk slechts één buigpunt bezit. Bezit zij er twee, hetgeen waarschijnlijk ook kan voorkomen, dan kunnen beide buigpunten verdwijnen.

Fig. 3.

Op de lijn bc liggen de mol. vol. van de dampen die met vast B coëxisteeren, terwijl de driehoek bcf het gebied is voor de phasencomplexen $S_B + G$.

De coëxisteerende phasen liggen hier op lijnen van uit f naar de kromme bc getrokken. De driehoek bfe is de driephasen driehoek en is dus het gebied voor $S_B + L + G$.

De lijn eh, die de ruimte beneden def in twee deelen verdeelt, geeft aan de mol. vol. van de vloeistoffen, die met vast B coëxisteeren. Deze lijn loopt bij kleinere volumina naar links, omdat in normale gevallen de oplosbaarheid van B in A bij volume verkleining afneemt.

De vierhoek $efhi$ is het gebied van de phasencomplexen $S_B + L$, terwijl de coëxisteerende phasen daarin worden aangegeven door de in de figuur getrokken lijntjes. Binnen $dehg$ hebben we slechts *ééne* phase n.l. vloeistof en boven abc alleen gas.

De lijnen eb en eh zijn twee stukken van een continue kromme met een tusschenstuk, dat in normale gevallen twee vertikale raaklijnen zal bezitten. Dit is met behulp van de theorie van VAN DER WAALS gemakkelijk aan te toonen en wel op een wijze geheel analoog aan die, waarop VAN DER WAALS [1]) het bestaan van twee vertikale raaklijnen aan de px-lijn voor vast-fluïde heeft bewezen.

We gaan dan uit van de differentiaalvergelijking van v als x en T verandert. (Cont. II pag. 104).

Noemen we de samenstelling en het mol. vol. van de vaste phase

x_s en v_s en die van de coëxisteerende gas- of vloeistofphase x_f en v_f, dan is de bedoelde vergelijking deze:

$$(v_s-v_f)\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}dv_f+\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f\partial x_f}dx_f\right]+(x_s-x_f)\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f\partial x_f}dv_f+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_f^2}dx_f\right]+\frac{(\varepsilon_{2,1})_v}{T}dT=0.$$

Houden we T constant dan wordt de laatste term van het eerste lid nul en krijgen we na een kleine omzetting,

$$\left[(v_s-v_f)\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}+(x_s-x_f)\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f.\partial x_f}\right]dv_f=-\left[(v_s-v_f)\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f.\partial x_f}+(x_s-x_f)\frac{\partial^2\psi}{\partial x_f^2}\right]dx_f$$

of

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}\left[(v_s-v_f)-(x_s-x_f)\left(\frac{\partial v_f}{\partial x_f}\right)_{pT}\right]dv_f=\left[(v_s-v_f)\frac{\partial^2\psi}{\partial v\,.\partial x_f}+(x_s-x_f)\frac{\partial^2\psi}{\partial x_f^2}\right]dx_f.$$

Nu is

$$(v_s-v_f)-(x_s-x_f)\left(\frac{\partial v_f}{\partial x_f}\right)_{pT}=v_{sf}.$$

v_{sf} stelt voor de volumevermindering per moleculaire hoeveelheid als een oneindig kleine hoeveelheid der vaste phase in de coëxisteerende overgaat bij constanten druk en constante temperatuur.

Door substitutie krijgen we dus

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}\,.\,v_{sf}\,.\,dv_f=\left[(v_s-v_f)\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f.\partial x_f}+(x_s-x_f)\frac{\partial^2\psi}{\partial x_f^2}\right]dx_f$$

of

$$\frac{dv_f}{dx_f}=\frac{(v_s-v_f)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v_f.\partial x_f}+(x_s-x_f)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x_f^2}}{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}\,.\,v_{sf}}.$$

Nu heeft VAN DER WAALS onlangs aangetoond dat v_{sf} twee maal nul kan worden, wanneer v_s kleiner is dan v_f, waardoor dus $\frac{dv_f}{dx_f}$ twee maal oneindig groot wordt.

Verder kan ook $\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}$ twee maal nul worden, doch dit geeft geen aanleiding tot een oneindig groote waarde voor $\frac{dv_f}{dx_f}$, daar, wanneer $\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}=0$ en we dus in D of D' zijn (Fig. 2 VAN DER WAALS), $v_{sf}=\infty$ en dus $\frac{dv_f}{dx_f}$ een eindige waarde heeft.

[1]) l. c.

Is v_s grooter dan v_f, hetgeen ook voor kan komen, dan is er slechts één vertikale raaklijn mogelijk. Hiermede gaat dan samen een verandering ook in het beloop van het onderste stuk van de lijn *cbeh*. In de teekening hierboven loopt *eh* bij kleinere volumina naar links, maar dan moet deze lijn direct naar rechts loopen, hetgeen zeggen wil, dat de oplosbaarheid van B in A bij kleinere volumina (grootere drukkingen) toeneemt, een gedrag, dat theoretisch ook wanneer aanvankelijk $v_f > v_s$ bij kleine volumina verwacht kan worden, terwijl bij grootere het omgekeerde, dus het gewone beloop plaats vindt. Is echter $v_s > v_f$ dan moet het beloop van den beginne af het abnormale wezen.

Ter verduidelijking van fig. 3 wil ik elk der verschillende gebieden nog met een enkel woord iets nader bespreken.

Laten we dan beginnen aan te nemen een mengsel te hebben van de samenstelling x_1 bij een volumen $x_1 v_1$; wij zijn dan in het gebied van $L + G$. Trekken wij nu door v_1 de nodenlijn $n\, v_1\, n_1$ dan geeft n aan het mol. vol. en de concentratie van de vloeistof en n_1 hetzelfde voor den damp, die met deze vloeistof coëxisteert. De voluumverhoudingen tusschen vloeistof en damp kunnen daarbij nog afgelezen worden uit de stukken, waarin het punt v_1 de nodenlijn verdeelt; deze is nl. $\frac{vloeistof}{damp} = \frac{n_1 v_1}{n\, v_1}$.

Bij een samenstelling x_2 en volumen $x_2\, v_2$ zijn we in het gebied $S_B + G$; het mol. vol. en de concentratie van den damp, welke met vast B coëxisteert, wordt aangegeven door x_2; de verhouding der volumina door $\frac{vast}{gas} = \frac{n_2 v_2}{f\, v_2}$.

Nemen we nu een samenstelling x_3 bij een volumen $x_3\, v_3$, dan bevinden we ons in den drie-phasendriehoek. De mol. vol. der drie phasen worden aangegeven door de drie hoekpunten; de relatieve volumina vinden we door uit f een lijn door v_3 te trekken, totdat deze de lijn be snijdt. De verhouding $\frac{vast}{vloeistof + gas} = \frac{n_3 v_3}{f\, v_3}$ en de verhouding $\frac{vloeistof}{gas} = \frac{bn_3}{en_3}$. Hebben we tenslotte een samenstelling x_4 bij een volumen $x_4\, v_4$, dan zijn we in het gebied $L + S_B$; de mol. vol. der coëxisteerende phasen worden nu aangeduid door n_4 en n'_4, terwijl de relatieve hoeveelheden worden aangegeven door $\frac{vloeistof}{vast\ B} = \frac{v_4 n'_4}{v_4\, n_4}$.

Bij temperatuursverhooging ondergaat onze vx-doorsnede een verandering; in de eerste plaats n.l. worden de lijnen *ab* en *bc* naar omlaag verschoven en de lijnen *de* en *ef* naar omhoog. De ver-

schuiving van 't punt f echter is ten opzichte van de andere verschuivingen zeer gering. De punten b en e worden tevens naar rechts verplaatst, omdat wordt ondersteld, dat bij temperatuursverhooging de oplosbaarheid van B in A toeneemt.

Dit zijn de veranderingen voor het geval wij nog onder de kritische temperatuur van A zijn; hebben we echter deze temperatuur bereikt, dan gaan de lijnen ba en ed vloeiend in elkaar over en krijgen wij bij temperatuurstijging tot aan het smeltpunt van B een opeenvolging van toestanden welke in Fig. 4 is aangegeven.

Fig. 4.

De binodale lijnen bPe met de plooipunten in P liggen alle binnen elkaar; zij kunnen beneden de smelttemperatuur van B niet tot den B kant worden doorgetrokken, omdat eerst bij het smeltpunt van B, de stoffen A en B in alle verhoudingen mengbaar worden. De nodenlijnen voor de verzadigde dampen en vloeistoffen loopen even boven de kritische temperatuur van A nog sterk hellend, bij

hoogere temperaturen echter wordt de helling minder sterk, omdat het concentratieverschil tusschen b en e kleiner wordt.

De lijn $b\, b_1 b_2 b_3$ is de v-t-lijn voor de verzadigde dampen, de lijn $e\, e_1 e_2\, f_3$ de v-t-lijn voor de verzadigde vloeistoffen. De eerste lijn heeft een minimum, de tweede hier een maximum [1]).

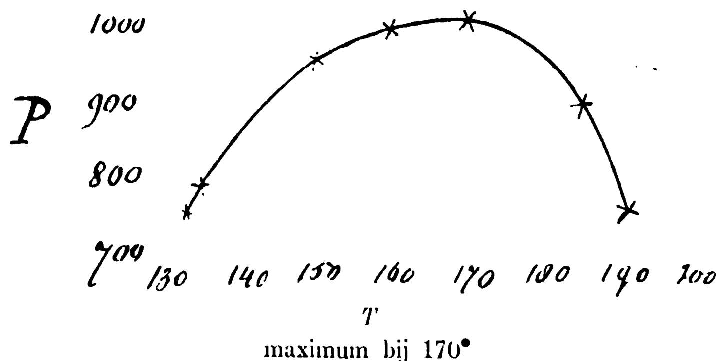
Dat de v-t-lijn van den verzadigden damp een minimum moet bezitten kan bij het stelsel $AgNO_3$—H_2O [2]) gemakkelijk worden aangetoond. Hier is de zaak zoo eenvoudig, ten eerste omdat de damp alleen uit water bestaat en ten tweede omdat het maximum van den druk nog beneden $1\frac{1}{2}$ atmosfeer ligt en dus de wet van BOYLE-GAY-LUSSAC wel voor een benadering mag worden toegepast.

De dampspanningen der verzadigde $AgNO_3$-oplossingen zijn nog niet nauwkeurig bekend, doch dit doet hier niets ter zake. We kunnen hier een oogenblik onderstellen, dat de cijfers volkomen juist zijn en nu nagaan wat dan de ligging van de v-t-lijn voor den damp moet zijn.

Het resultaat is dan het volgende:

Temp.	Dampspanning in m.m. Hg.	Mol. vol. v. d. damp in liters
133	760	33.35
135	800	31.82
150	960	27.49
160	1000	27.02
170	1010	27.37
185	900	31.75
191	760	38.09

Fig. 5.



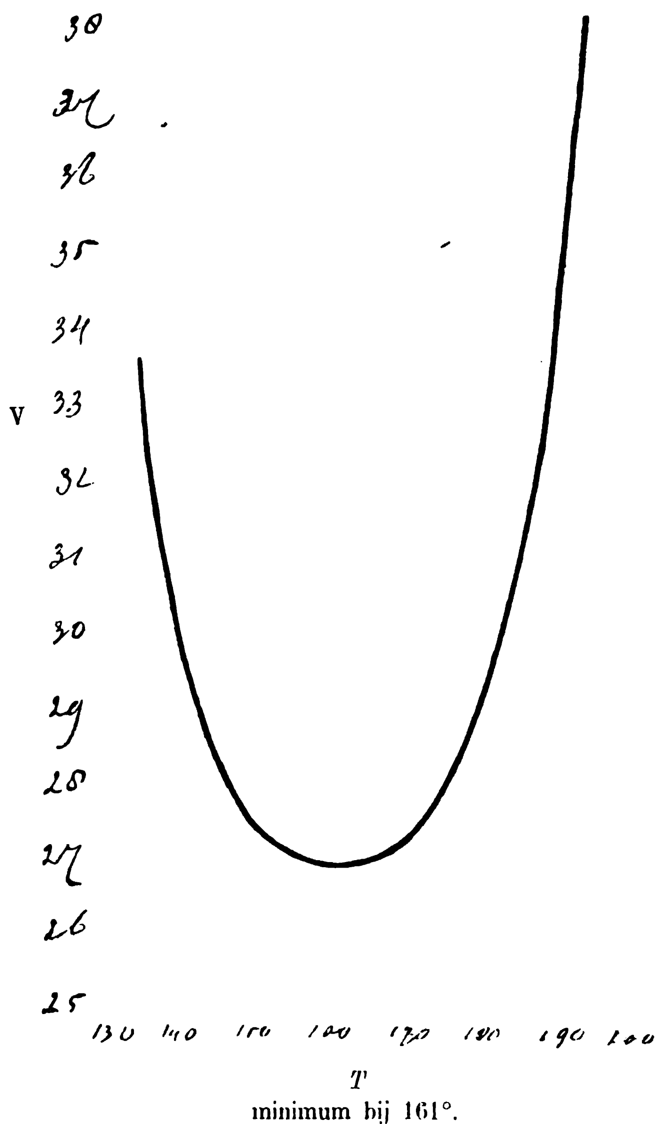
maximum bij 170°

1) Dit behoeft waarschijnlijk niet altijd het geval te zijn.

2) Verslag Koninkl. Akad. 28 Dec. 1901 pag. 350.

In de Fig. 5 en 6 zijn de *pt*- en *vt*-lijnen graphisch voorgesteld. Wij zien, dat het maximum in de *pt*-kromme ligt bij ongeveer 170°, terwijl het minimum in de *vt*-kromme bij 161° ligt. Het maximum in fig. 5 valt dus niet bij dezelfde temperatuur als het minimum in fig. 6. Dat dit zoo wezen moet, kan gemakkelijk worden

Fig. 6.



minimum bij 161°.

aangetoond door toepassing van de verg. $PV = RT$. Differentieeren wij deze verg. dan krijgen wij:

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

of

$$\frac{dv}{dT} = \frac{v}{T}\left(1 - \frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)$$

Voor het minimum in de vt-kromme is $\frac{dv}{dT} = 0$ dus

$$1 - \frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 0$$

of

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{T}$$

Terwijl dus $\frac{dv}{dT} = 0$ heeft $\frac{dp}{dT}$ een positieve waarde. In het maximum van de dampspanningslijn is

$$\frac{dp}{dT} = 0 \quad \text{dus} \quad \frac{dv}{dT} = \frac{v}{T}.$$

Bij de temperatuur, waarbij de dampspanningslijn haar maximum heeft bereikt is de v-t-lijn dus stijgende.

Ten slotte wil ik nog even aantoonen, dat de waarde voor $\frac{dp}{dT}$ bij 161° berekend uit de dampspanningslijn goed overeenstemt met de theoretische waarde $\frac{p}{T}$. Voor het temperatuur-traject 150°—170° kan p worden gevonden uit de volgende interpolatie-formule

$$p = p_{150} + 5,5\,(t-150) - 0,15\,(t-150)^2$$

voor 161° volgt hier uit

$$\frac{dp}{dT} = 2,2$$

terwijl

$$\frac{p}{T} = \frac{1000}{434} = 2,3.$$

Dat de v-t-lijn voor de verzadigde oplossingen een maximum bezitten kan, is theoretisch niet gemakkelijk af te leiden, doch volgt uit de constructie.

Gaan wij nu verder met de bespreking van fig. 4.

Nemen wij een samenstelling x_1 bij een volume $x_1 v_1$ dan zijn wij bij de temperatuur, waarvoor de eerste v-x-doorsnede geldig is, in den driephasen-driehoek bfe en hebben wij dus naast elkaar $S_B + L + G$. Bij de temperatuur, waarvoor de tweede v-x-doorsnede geteekend is, ligt het punt v_1 niet meer in den driephasen-driehoek, doch in het gebied voor $S_B + G$; de vloeistof is dus verdwenen en wij hebben vast B + damp overgehouden.

Bij de temperatuur, waarmede de derde v-x-doorsnede overeenkomt is het punt r_1 weer in een driephasen-driehoek terug gekomen en heeft zich dus uit vast $B +$ damp weer gedeeltelijk een vloeistof gevormd. Bij de temperatuur welke correspondeert met de vierde v-x-doorsnede bevindt het punt r_1 zich in het gebied van de onverzadigde vloeistoffen met hun dampen en bij het smeltpunt van de stof B ligt r_1 in het gasgebied en is dus alles vervluchtigd.

Waren we daarentegen uitgegaan van de samenstelling x_2 bij een volumen $x_2\, r_2$, dan zouden we bij temperatuursverhooging den driephasen-driehoek hebben verlaten en gekomen zijn in het gebied voor $S_B + G$, om van daar uit regelrecht in het gasgebied over te gaan. Iets *retrograads* als in het zooeven besproken geval komt hier niet voor, omdat r_2 gelegen is boven de v-t-lijn bb_4. Men ziet gemakkelijk in, dat het retrograde verschijnsel zal voorkomen bij toestanden, liggende boven de raaklijn uit een zeker punt f (tusschen f_0 en f_4) aan de v-t-kromme bb_4 getrokken en beneden dat deel van de lijn bb_4 dat ligt tusschen het raakpunt en het punt b_4 [1]).

Beschouwen wij verder het geval dat de samenstelling x_3 en het volumen v_3 is, dan doet zich het geval voor, dat wij uit den driephasen-driehoek bij temperatuursverhooging komen in het gebied voor $L + S_B$ en dus de damp verdwijnt. Bij verdere temperatuursstijging gaan wij nu regelrecht van het gebied $L + S_B$ in het gasgebied over, evenals wij bij den toestand $x_2\, r_2$ uit het gebied $S_B + G$ in het gasgebied overgingen. In de overige gevallen heeft niets bijzonders plaats; alleen zij er hier nog op gewezen, dat bij stelsels van het type fig. 4 het kritische verschijnsel alleen kan worden waargenomen aan *onverzadigde* oplossingen.

Voor stelsels van het type aether-anthrachinon geldt Fig. 7. Het verschil van deze figuur met de vorige ligt hierin, dat van lage temperatuur komende de v-t-lijnen voor den verzadigden damp en voor de verzadigde vloeistof elkaar meer en meer naderen om ten slotte bij p vloeiend in elkaar over te gaan. Bij q krijgen we een herhaling van het voorgaande in omgekeerde volgorde. Links van p en rechts van q hebben we hier hetzelfde als bij fig. 4; bij p en q zien we echter iets bijzonders optreden, n.l. dit, dat hier het kritisch verschijnsel waargenomen kan worden aan een juist *verzadigde* oplossing.

Verder hebben we in fig. 4 gezien dat de opeenvolging van toestanden $L + S_B + G \rightarrow S_B + G \rightarrow G$ daar kon voorkomen bij toe-

---

1) Op dit retrograde verschijnsel is onlangs door Centnerszwer (Zeitschr. f. Elektrochem. N⁰. 40 S. 799 (1903) de aandacht gevestigd.

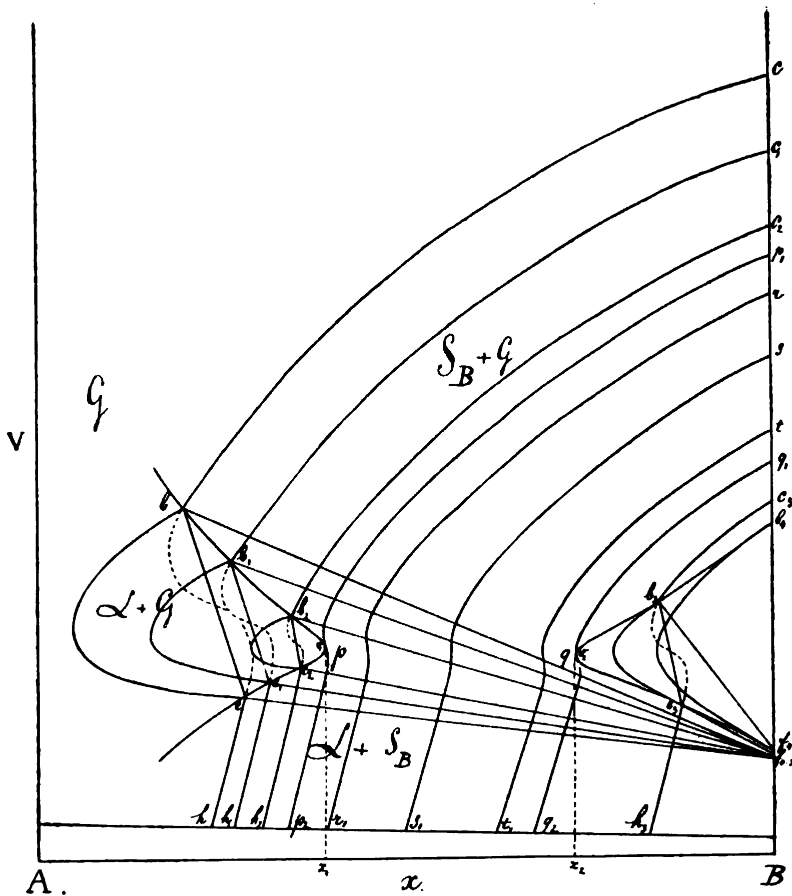


Fig. 7.

standen gelegen boven de lijn bb_4. In fig. 7 heeft dit behalve boven de lijnen bp en qb_4 ook plaats tusschen de samenstellingen x_1 en x_2, correspondeerende met de punten p en q, bij elk *willekeurig* volumen, omdat het gebied voor $S_B + G$ tusschen p en q continu in het gebied voor $S_B + L$ overgaat. Dit verschijnsel zal daarom bij een stelsel van het type *fig.* 7 veel veelvuldiger voorkomen dan bij een stelsel van het type *fig.* 4.

De regelmatige overgang $L + S_B + G \rightarrow L + G \rightarrow G$ is hier dus alleen mogelijk bij toestanden gelegen binnen de v-t-lijn $e\,e_1\,e_2\,p\,b_2\,b_1\,b$.

Het bij fig. 4 besproken retrograde verschijnsel zal hier worden waargenomen bij alle toestanden gelegen onder den tak $b_4\,b_3\,q$ van de tweede v-t-lijn en boven de raaklijn van uit een punt f (tusschen f_0 en f_4) aan den tak $q\,e_3\,f_4$ getrokken. Verder is nog een zeer essentieel punt van verschil met het geval fig. 4 gelegen, ten eerste in de omstandigheid dat we hier bij een samenstelling x_1 en volumen $x_1\,v_1$

plotseling overgaan uit het gebied $L + S_B + G$ in het gasgebied en ten tweede, dat bij een samenstelling *iets* rijker aan B dan x_2 en bij een volumen $x_2 v_2$ juist op 't oogenblik, waarop al het vast B zou vervluchtigen, zich een *verzadigde* oplossing vormt, welke direct na het ontstaan haar kritische temperatuur bereikt.

Uit fig. 7 volgt duidelijk, dat wanneer we uitgingen van een samenstelling x_2 bij een volumen $x_2 v_2$, waarmede dus het punt q kan worden bereikt, de overgang $L + S_B + G \rightarrow S_B + G$ plaats heeft bij een temperatuur, die lager ligt dan die welke overeenkomt met het punt p, zoodat de punten p en q nooit in één proef bepaald kunnen worden, hetgeen hier feitelijk overbodig is te vermelden.

De krommen $p_1\,p\,p_2$, $r\,r_1$, $t\,t_1$ en $q_1\,q\,q_2$, welke de mol. vol. en samenstellingen aangeven van de fluïde phasen welke met vast B coëxisteeren, bezitten, daar zij zich in de onmiddellijke omgeving van p en q bevinden nog twee vertikale raaklijnen, waaruit de retrograde stolling volgt. Bij de lijn $S\,S_1$, in het midden tusschen p en q getrokken, vallen de twee vertikale raaklijnen in overeenstemming met de px-lijn in Fig. 2 samen, hetgeen beteekent, dat daar geen retrograde stolling meer mogelijk is.

Ten slotte nog eenige opmerkingen over de bepaling van de plooipunts- of kritische temperatuur.

Het kritische verschijnsel bij binaire mengsels kan, zooals bekend is, alleen dan worden waargenomen, wanneer juist, vóór dat het gebied $L+G$ wordt verlaten, evenveel vloeistof als damp aanwezig is of m.a.w. het volumen juist gelijk is aan het plooipuntsvolumen (zie fig. 4). In dit geval treden wij bij het plooipunt P in het gasgebied. Elke concentratie vereischt daartoe over het algemeen een ander volumen. Is het volumen grooter of kleiner dan het plooipunts-volumen, dan nemen wij geen kritisch verschijnsel waar. In het eerste geval komen wij op den gastak van de binodale lijn en heeft er bijgevolg bij langzame temperatuurstijging een totale verdamping van de vloeistof plaats; de vloeistofmassa wordt steeds kleiner en verdwijnt in het onderste gedeelte van de buis. In het tweede geval komen wij op den vloeistoftak van de binodale lijn en de geheele buis wordt tenslotte met vloeistof gevuld.

Alleen bij een volumen gelijk aan het plooipuntsvolumen nemen wij, ook bij zéér langzame stijging, een plotselingen overgang van het gebied $L+G$ in het gasgebied waar, tengevolge van het *identiek* worden der vloeistof- en gasphase. Toch kan men ook bij andere volumina verschijnselen waarnemen, die veel op de kritische gelijken, doch dan is dit alleen daaraan toe te schrijven, dat men de temperatuur voor de instelling van het evenwicht te snel laat stijgen.

Terwijl bij een enkele stof de plooipuntstemperatuur de hoogste is, is dit bij binaire stelsels niet het geval. De hoogste temperatuur bij een binair stelsel zal worden waargenomen bij het volumen van het kritische raakpunt *R*, dus bij een volumen dat grooter is dan het plooipuntsvolumen (zie fig. 4). Bij nog grootere volumina zal de vloeistof weer bij lagere temperaturen verdwijnen, zoodat van het plooipuntsvolumen naar grootere volumina de temperatuur, waarbij alle vloeistof is verdwenen en die wij ook condensatietemperatuur zouden kunnen noemen, een maximum waarde doorloopt. Is het volumen kleiner dan het plooipunts-volumen dan vult het buisje zich totaal met vloeistof; doch dan is de temperatuur waarbij dit gebeurt steeds lager dan de plooipunts-temperatuur.

Amsterdam, Dec. 1903.

Scheikundig Laboratorium der Universiteit.

Mikrobiologie. — De Heer BEIJERINCK biedt eene mededeeling aan, ook namens den Heer A. VAN DELDEN: „*Over de bacteriën, welke bij het roten van vlas werkzaam zijn*".

1. *Hoever het roten gaan moet.*

Het doel van het vlasroten is de gedeeltelijke oplossing en verweeking van de schors van den vlasstengel door daaruit de *pektose* te verwijderen, tengevolge waarvan de bastbundels in vrijheid gesteld worden, zoodat zij later, na het drogen, gemakkelijk door het braken en zwingelen van het hout kunnen gescheiden worden. De pektose (*pt* Fig. 1) is de stof waaruit de jonge celwanden alsmede de buitenste lagen van de wanden der oude cellen bestaan, welke wanden overigens uit *cellulose* zijn opgebouwd, die bij een goede roting volstrekt niet verandert [1]).

Bij het roten kunnen ook de middellamellen, waardoor de vlasvezels in de bastbundels met elkander samengekleefd zijn, tot oplossing komen, tengevolge waarvan de bastbundels in de eigenlijke vezels uiteen zouden vallen. Dit is niet gewenscht omdat dan bij het zwingelen geen lange samenhangende „linten" zouden verkregen worden, maar alleen losse vezels, wier lengte slechts c. a. 2 cm. bedraagt.

De bastbundels vallen echter veel moeielijker uit elkander dan de schors, omdat in de middellamellen tusschen de vlasvezels, *behalve*

---

1) Voor de mikroben die de cellulose aantasten zie OMELJANSKY, Centralbl. f. Bacteriol. 2 Abt. Bd. 8, pg. 193, 1901, en G. VAN ITERSON. Deze Versl. 24 April 1903.

pektose ook *houtstof (lignose)* voorkomt [1]), welke bij het roten niet aangetast wordt (*lg* Fig. 1).

De schors is, juist door het gemis aan houtstof, zóóveel gemakkelijker aantastbaar bij het rootproces dan de bastbundels, dat de laatste, bij goed geleide roting, in samenhang blijven en bij het zwingelen in hun geheel zijn af te zonderen.

De kunst van het roten bestaat dus daarin het proces tot een bepaald punt en niet daar voorbij te laten doorgaan.

Het is niet gemakkelijk om aan te geven waar dit punt gelegen is. De reden daarvan is vooral deze, dat de vlasstengels, welke bij het oogsten met elkander in schoven vereenigd worden voor het roten, niet allen even rijp zijn. Daar nu de onrijpe stengels gemakkelijker „roten" dan de rijpere hardere stengels, verkrijgt men door alle aan een gelijk proces te onderwerpen een zeer ongelijk produkt. Daarom geeft men zich bijv. aan de Leie, nabij Kortrijk, veel moeite om reeds voor het roten het vlas zooveel mogelijk uittezoeken, teneinde gelijkmatige partijen te verkrijgen. Bovendien root men aldaar twee maal, waardoor het mogelijk wordt ook de ongelijkheden, welke bij de eerste roting ontstaan zijn nog ten deele te verbeteren.

Ons stellende op het standpunt der theorie nemen wij aan, dat het roten juist zoo ver moet gaan („sterk roten"), dat het hout (*xy* Fig. 1) gemakkelijk van de bastbundels (*f* Fig. 1) is te verwijderen, maar niet zoover („zwak roten"), dat deze in de elementaire vezels uiteenvallen. Hiervoor is het noodig, dat de secundaire schors (*cs* Fig. 1) der vlasstengels geheel oplost en dat de primaire schors (*cp* Fig. 1) in cellen uiteenvalt [2]).

2. *Pektose en pektine.*

Pektose is een kalkverbinding, waarvan de samenstelling echter onduidelijk is. Afgezien van het kalkgehalte is deze stof, hoewel chemisch verwant niet identiek met cellulose. Volgens TOLLENS en TROMP DE HAAS [3]) vindt men daarvoor, na verwijdering van de kalk,

[1]) J. BEHRENS, Natürliche Röstmethoden. Das Wesen des Röstprocesses vom chemischen Standpunkte. Centralbl. f. Bacteriologie, 2te Abt. Bd. 8, pag. 161, 1902.

[2]) Of dit standpunt in alle gevallen juist is (of liever juist zal blijken te wezen als de vlasindustrie zal opgehouden hebben een zeer primitieve landbouwindustrie te zijn) is twijfelachtig. Daar bij een goed rotingsproces de vlasvezel zelve geen schade lijdt, is het de vraag of de spinner niet in staat zou zijn draden te spinnen van grooter gelijkmatigheid uit de geheel geïsoleerde vezels, dan wanneer deze nog tot bastbundels van ongelijke dikte verbonden zijn.

[3]) Untersuchungen über die Pectinstoffe, LIEBIG's Annalen der Chemie. Bd. 286 pag. 278, 1895 en TOLLENS, Ueber die Constitution des Pectins. Ibid. p. 292. Daar bij hydrolyse uit de pektinestoffen, behalve glukose en galactose ook pentose ontstaat, geeft TOLLENS als mogelijke samenstelling op $(C^5 H^8 O^4)^{11} C^5 H^8 O^5$.

wel ongeveer de formule n ($C^6 H^{10} O^5$) of n ($C^{12} H^{22} O^{11}$) maar niet nauwkeurig, daar een klein overschot van O op de aanwezigheid van een COOH-groep wijst, welke echter in de pektose, — genoemde

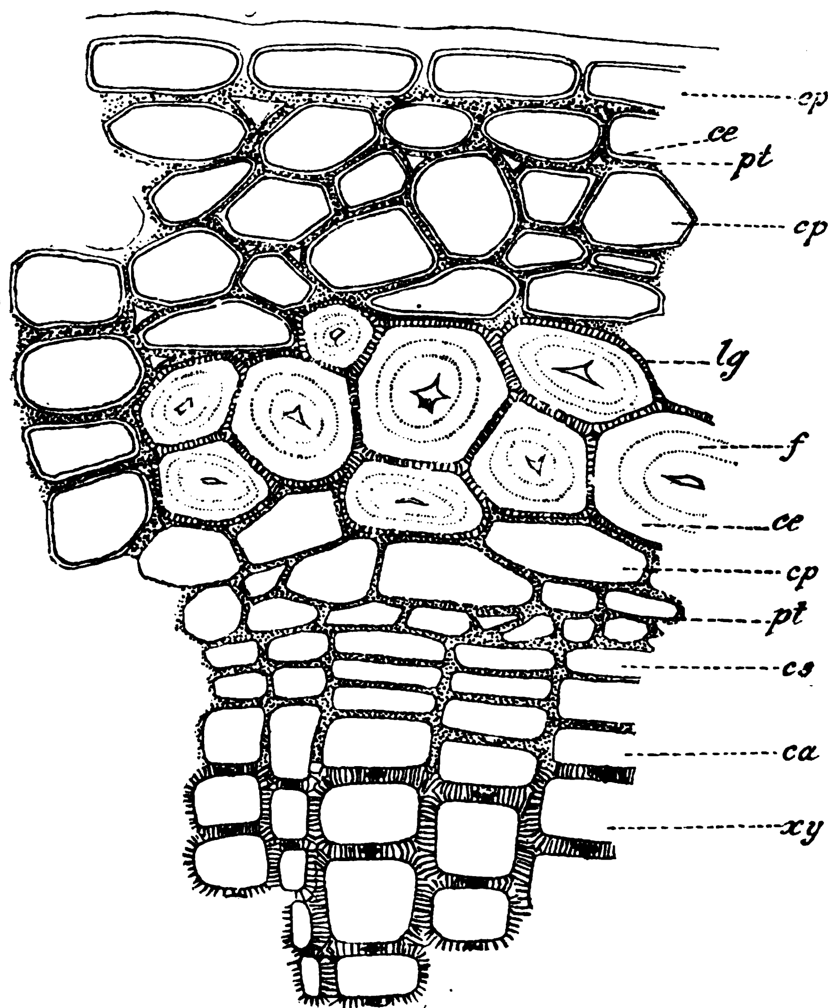


Fig. 1 (550). Dwarsdoorsnede van de schors en het hout van een vlasstengel. *Pektose pt* gestippeld, *cellulose ce* witgelaten, *houtstof lg* met lijntjes gearceerd; *ep* epidermis, *cp* primaire schorscellen met buitenwand van pektose, *f* bastvezels met buitenwand van pektose + houtstof, *cs* secundaire schorscellen en *ca* cambiumcellen wier wanden geheel uit pektose bestaan, *xy* hout met groote stippels (geen hofstippels).

schrijvers gebruiken het woord pektine, — gesubstitueerd zou zijn, TOLLENS houdt het hierbij betrokken zuur voor glukonzuur ($C^6H^{12}O^7$), of daarmede verwant, en dit zou in de pektose als lakton of ester voorkomen, dus in neutralen toestand. Hij noemt de pektose een oxyplantenslijm, maar spreekt niet van de kalk.

Door behandeling met zuur worden de verschillende pektosevormen meer of minder gemakkelijk gehydroliseerd, de pektose van het vlas moeilijk. Hierbij ontstaan eerst pektine of metapektine, welke een zuur karakter hebben en daarom ook wel pektinezuur en metapektinezuur genoemd worden. De pektine gelatineert bij aanwezigheid van kalk, door het enzym pektase, alsmede door alkaliën en ammoniak, eveneens bij aanwezigheid van een kalkzout. Bij afwezigheid van kalk zijn de verbindingen van alkaliën met de pektine in water oplosbaar. Eigenlijk gelatineeren is bij het metapektinezuur onbekend.

Bij verdere hydrolyse ontstaan uit pektine en metapektine, dus ook uit pektose, galaktose en pentose, en volgens TOLLENS bij zekere pektinesoorten ook dextrose en arabinose, welke suikers gemakkelijk door *Granulobacter* in gisting worden gebracht.

Bij koken met salpeterzuur ontstaat uit pektose en pektine slijmzuur.

Pektose is onoplosbaar in koud en kokend water, en in koperoxyd-ammoniak; met chloorzink-jood ontstaat geen blauwkleuring. De pektose van den vlasstengel is bovendien moeilijk aantastbaar door verdunde zuren en alkaliën, en blijft na korte inwerking van oververhitten waterdamp onveranderd.

Pektose kan verweekt worden [1]) door de opvolgende inwerking eerst van een zuur en dan van een alkali. Trekt men bijv. de vlasstengels eerst uit met verdund zoutzuur, waardoor de pektose in pektine verandert, die echter nog als onoplosbare lamel den samenhang tusschen de cellen in stand houdt, wascht daarna uit om de kalkzouten, welke door het zoutzuur oplosbaar zijn geworden te verwijderen en behandelt dan met ammoniak of natriumkarbonaat, dan heeft een sterke verweeking plaats. Op deze, het eerst door MANGIN aangegeven methode [2]) berust de zoogenoemde chemische roting volgens het patent van BAUER, welke echter in de praktijk niets heeft opgeleverd, en alleen bewijst, dat de „uitvinder" de eischen niet kende, waaraan goed geroot vlas moet voldoen.

Een betere oplossing van de pektose der vlasstengels bereikten wij door deze in een sterke oplossing van ammonium-oxalaat te plaatsen, maar eerst na 3 weken was het rootproces geheel afgeloopen, zoodat ook dit middel zonder praktische waarde is.

Terwijl de bereiding van zuivere pektose, tengevolge van de onoplosbaarheid moeilijk is, is het gemakkelijk pektine te maken. Hier-

---

[1]) Ofschoon men overal kan lezen, dat de pektose volgens de methode van MANGIN „in oplossing" gaat, is mijn ondervinding, dat dit overdrijving is; van het uiteenvallen van plantendeelen in cellen, zooals bij de roting, is geen sprake.

[2]) Comptes rendus. T. 110, pag. 295, 1890.

voor [1]) neemt men bijv. de wortelstokken van *Gentiana lutea* der apotheken, maalt deze fijn, trekt eerst uit met H^2O en zet het gewasschen materiaal 24 uur onder een groote hoeveelheid 3°/₀ HCl, filtreert en precipiteert het filtraat met alcohol. Men lost het precipitaat op in kokend water, precipiteert opnieuw met alkohol en herhaalt dit tot de chloorreactie verdwijnt. De zoo verkregen pektine reageert zwak zuur en stolt met pektase + een kalkzout, of door alkali + een kalkzout, tot een samenhangende, doorzichtige gelei.

3. *Het roten wordt door mikroben veroorzaakt en kan pektose-fermentatie genoemd worden.*

Oplossing en verwijdering van de pektose uit de schors van het vlas geschiedt op zeer volledige wijze en zonder eenige beschadiging van den cellulosewand der vezels door eenige mikrobensoorten, welke tot de schimmels en tot de bacteriën behooren, en hierop berusten de gewone rootmethoden.

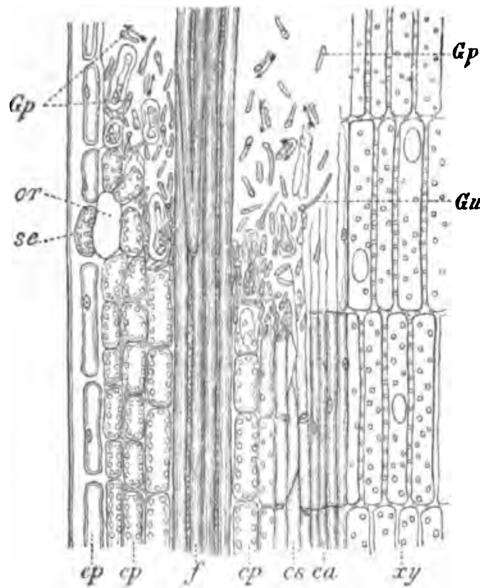


Fig. 2 (350). Roting vervolgd in een mikroskopisch preparaat, liggende in een droppel goed rootwater, en bestaande uit een lengte-doorsnede van de schors en het hout van een vlasstengel. Beteekenis der letters als Fig. 1, verder: *se* sluitcel van een huidmondje, *or* ademhalingsholte in de primaire schors, *Gp Granulobacter pectinororum* de eigenlijke pektosebacterie, *Gu Granulobacter urocephalum*. Men ziet de primaire schors *cp* uiteenvallen in cellen door de oplossing der pektose, en de secundaire *cs* en het cambium *ca* daardoor geheel versmelten.

[1]) Voorschrift van BOURQUELOT en HÉRISSEY, Journal de Pharmacie et de Chimie, Sér. 6, T. 8 pag. 145, 1898.

Schimmels zijn de werkzame agentiën bij de zeer primitieve zoogenoemde „dauwroterij" op het veld; bacteriën daarentegen bij het roten na onderdompeling van het vlas in water, dat is bij de „wit-", en de „blauwroterij".

Bij de „dauwroterij" onstaat een zeer ongelijkmatig produkt; daarover zal hier niet verder gehandeld worden.

Bij de „blauwroterij" in de sloten, alsmede bij de „witroterij" is een zoogenoemd „anaerobe" bacterie de werkzame faktor. Dit hoogst belangrijke organisme behoort tot het geslacht *Granulobacter* en zal *G. pectinovorum* (*Gp* fig. 2) genoemd worden [1]). In den tegenwoordigen tijd is het geheele rootbedrijf niets anders dan een meer of minder rationeele kultuurmethode van deze bacterie.

Uit een theoretisch oogpunt is het interessant, dat er ook eenige aerobe bacteriën zijn, waarmede, bij volledige luchttoetreding kan geroot worden. Dit zijn de verschillende soorten van de zoogenoemde hooibacteriën-groep, waarvan de voornaamste zijn: *Bacillus mesentericus vulgatus*, *B. subtilis* en *Granulobacter (Bacillus) polymyxa* (= *B. solaniperda* KRAMER), die ook wel onder den naam van „aardappelbacteriën" bekend zijn.

4. *Inrichting der rotingsproeven in het klein voor het onderzoek der reingekultiveerde mikroben op hun rotingsvermogen.*

Om van een of andere mikrobe vast te stellen of daarmede geroot kan worden of niet, is het noodig over volkomen steriel ongeroot vlas te beschikken. Dit wordt verkregen door het vlas in den stoomsterilisator eenigen tijd op 125 à 130° C. te verhitten, waarbij het blijkt dat het door deze oververhitting volstrekt niet geroot wordt.

Voor de proeven in het klein met de „anaeroben" werden eenvoudig dikke reageerbuizen met al of niet uitgeloogd vlas zoo dicht aangevuld, dat door wrijving tegen den glaswand opstijgen werd verhinderd, wanneer de buis verder met water aangevuld werd. Na afsluiting met een watteprop volgde het steriliseeren der gevulde buizen in den sterilisator.

Wel is waar kan in deze buizen van boven lucht toe treden, maar als men de gebruikte stukken der vlasstengels niet te kort neemt, bijv. 20 cm., dan is deze luchttoetreding voor de anaeroben niet nadeelig indien men slechts een of andere gewone aerobe mikrobe

[1]) Het eerst door WINOGRADSKY ontdekt (Comptes rendus T. 121, pag. 742, 1895). STÖRMER (Mittheil. der deutschen landwirthschaftlichen Gesellschaft Bd. 32, pag. 193 1903) gebruikte daarvoor den naam *Plectridium pectinovorum*.

toevoegt, die aan de oppervlakte leeft en daar de zuurstof absorbeert. Wij gebruikten daarvoor steeds een *Torula*-gist.

Voor het onderzoek der aerobe mikroben wordt het vlas in een dunne laag op den bodem van een wijde ERLENMEIJER-kolf uitgespreid, en na overgieting met een laagje water het geheel gesteriliseerd, na afkoeling met de betrokken soort geïnfekteerd en dan bij 35° of lager, al naar de onderzochte soort, gekultiveerd. Na 2 of 3 dagen is de roting afgeloopen.

Bij het onderzoek van de vele mikroben, welke uit rotend vlas kunnen verkregen worden was het resultaat ten opzichte van verreweg de meeste negatief. Zoo bijv. geven *niet* tot roting aanleiding: verschillende soorten van gist, van *Mycoderma*, van *Torula*, van *Oidium* en van roode gist, verder de melkzuurfermenten, de azijnbacteriën en de verschillende vormen van de *Aerobacter*-groep, zooals *A. coli* en *A aerogenes*, alle welke organismen algemeen in het rootwater der natuurrotingen voorkomen.

De aerobe bacteriën van de hooibacteriëngroep (*B. mesentericus* en *B. subtilis*), waarmede, bij voldoende luchttoevoer voortreffelijk geroot kan worden, zijn in goed rootwater zeldzaam.

5. *Het roten berust op de werking van het enzym pektosinase, dat door de pektosebacteriën afgescheiden wordt.*

De werking op het vlas zoowel van de anaerobe *Granulobacter pectinovorum* als die van de aerobe hooibacteriën en de schimmels, geschiedt door een specifiek enzym de *pektosinase* [1]). Dit enzym oefent, even als zuren, een hydrolytische werking uit, zet de pektose eerst om in pektine, en daarna de pektine in suikers, welke door *G. pectinovorum* (*Gp* fig. 2) vergist worden onder vorming van waterstof, koolzuur en een weinig boterzuur, door de hooibacteriën geassimileerd en verademd worden.

Deze suikers zijn hoogstwaarschijnlijk galaktose en xylose, en wellicht in sommige gevallen ook glukose en arabinose, welke zooals wij boven zagen, door TOLLENS als produkten van de hydrolyse der pektinstoffen met zuren gevonden zijn.

De pektosinase is in water moeilijk oplosbaar en daaruit door

[1]) Niet identiek met de „pektinase" van BOURQUELOT en HÉRISSEY (Comptes rendus T. 127 pg. 191 1898; Journ. de Pharm. et de Chimie. Sér. 6, T. X, pg. 145, 1898) uit groenmout (dat overigens identiek is met de „cytase" van BROWN en MORRIS (Journ. Chem. Soc. Trans. 1890, p. 458)), want met groenmout kan men vlas niet roten.

alkohol precipiteerbaar. Bij aanwezigheid van chloroform en afwezigheid der mikroben zelve, gelukte het, dunne aardappelschijfjes daarmede uiteen te doen vallen in cellen, en verder, om pektineplaten, welke bereid waren door pektine uit *Gentiana lutea* (zie § 2) met pektase + $CaCl^2$ te doen stollen, door deze pektosinase tot versmelting te brengen. De werking van het geïsoleerde enzym is zwak, veel zwakker dan wanneer de afscheidende bacteriën zelve tegelijk in levenden toestand aanwezig zijn. Dit blijkt bijv. uit de gemakkelijkheid waarmede de hooibacteriën bij 37°C schijven van levende aardappelen uiteen doen vallen, terwijl dit veel moeilijker met het uit deze bacteriën afgescheiden enzym gebeurt.

De onoplosbaarheid der pektosinase in water, en, veel meer nog, het plotselinge en schijnbaar wispelturige verdwijnen van het vermogen om het af te scheiden bij alle door ons onderzochte pektosebacteriën, maken de studie daarvan zeer moeilijk. Belangrijk is vooral de volgende eigenschap van het enzym, in verband met die van de enzymafscheidende bacterie zelve.

Terwijl de werking van de pektosinase begunstigd wordt door aanwezigheid van een weinig zuur, wordt de groei van de pektosebacterie door zuur vertraagd.

Wat het rootproces betreft, waarbij het natuurlijk in de eerste plaats om de *produktie* van het enzym te doen is, heeft men zoo niet uitsluitend, toch zeker in hoofdzaak rekening te houden met de eigenschappen, bepaaldelijk met de voorwaarden voor de *produktie* van de mikroben zelve. Uit dit oogpunt zal dus geringe zuurvorming bij het roten gunstig zijn.

Uit het voorafgaande volgt, dat de hoofdvraag van het roten is: Welke zijn de levensvoorwaarden van de daarbij betrokken bacteriën, en hoe kan daarvan een zoodanige vermenigvuldiging en ophooping in de vlasstengels bereikt worden, dat de andere mikroben verdreven worden en het rotingsproces door voldoende pektosinasevorming, regelmatig verloopt?

WINOGRADSKY heeft door de ontdekking der pektosebacterie deze vraag wel is waar reeds ten deele beantwoord. Maar het punt, waar het bij de inrichting eener rotingsproef juist op aan komt, namelijk de waterververseling, is hem geheel ontgaan. *Tot nu toe bestaan er dus geen duidelijke aanwijzingen omtrent de middelen, welke tot een natuurlijke ophooping in den vlasstengel van de specifiek bij het roten betrokken bacteriën aanleiding kunnen geven, en dus evenmin om een rootproces werkelijk rationeel in te richten.*

Deze leemte zal hier worden aangevuld.

6. *Grondproef ter verklaring van het rootproces.*

Een standglas *A*, Fig. 3, wordt geheel met vlas *V* gevuld, zoodat de stengels, door de wrijving tegen elkander en tegen den glaswand verhinderd worden om naar boven te drijven, wanneer het glas verder met water wordt volgegoten. Men verkrijgt daardoor 5 à 10 gewichtsprocenten vlas op 100 water.

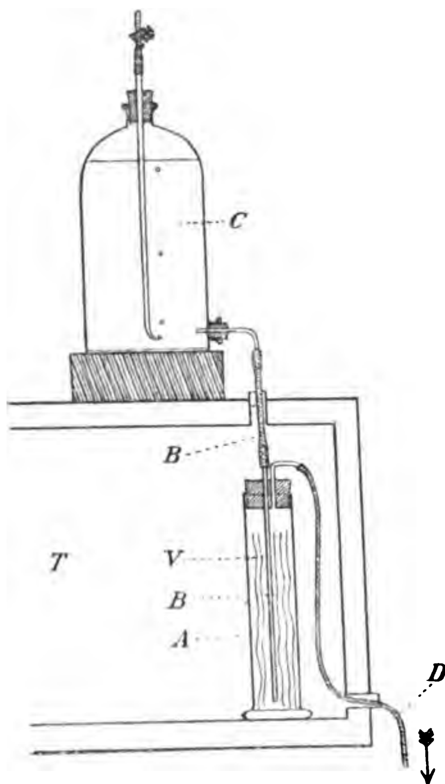


Fig. 3. Toestel voor rootproef met waterstroom. *A* standglas met vlas *V*, *B* buis die water aanvoert van uit reservoir *C* tot op bodem van *A*, *D* waterafvoer, *T* thermostaat.

Tot op den bodem van het glas *A* reikt een glasbuis *B*, waardoor schoon water uit het hooger geplaatste reservoir *C* kan toevloeien. Dit water stroomt tusschen de vlasstengels door naar boven in de zelfde mate als het waschwater uit de buis *D* afvloeit, en loogt daarbij de meeste oplosbare stoffen van het vlas uit, terwijl de *onoplosbare pektose in de stengels achter blijft*. Wat uit *D* afvloeit kan het „rootwater" genoemd worden. Maar dit is zeer verschillend bij het begin der proef („looiwater"), wanneer veel opgeloste stoffen en weinig bacteriën, en bij het latere verloop, wanneer juist veel bacteriën en weinig opgeloste stoffen daarin voorkomen.

Het glas *A* wordt gehouden op een temperatuur van 28° à 35° C. door het in den thermostaat *T* te plaatsen.

Neemt men het vlas na 2 of 3 dagen uit het standglas, dan blijkt het meer of minder voldoende geroot te zijn indien de hoeveelheid van het doorgestroomde water groot genoeg is geweest om het rootwater vijf à tien keer te vernieuwen. Door ons standglas van 300 cc. moesten dus 1.5 à 3 liter water doorgevoerd worden. Terwijl bij de proef in het klein het toestroomende water onder in het standglas toe- en het afstroomende boven weggevoerd wordt, ten einde het verstoppen der buizen door de gistingsgassen te verhinderen, *zou dit bij proeven in het groot een fout zijn, — daarbij moet het zwaardere waschwater juist van onderen worden afgetapt.*

Wordt de gerote schors of ook het merg of het vocht, dat in den geroten stengel zit, mikroskopisch onderzocht, dan vindt men daarin opgehoopt de zeer karakteristieke, reeds bovengenoemde *Granulobacter pectinovorum* (Plaat Fig. 1), welke bijna alle andere mikroben heeft verdrongen en de tusschenruimten der cellen letterlijk opvult (*Gp* Fig. 2), de oppervlakte der vezels op vele plaatsen geheel bedekt en bovendien de dunwandige cellen van de secundaire schors geheel tot oplossing heeft gebracht en daardoor de bastbundels vrij heeft gemaakt van het hout. Met jodiumoplossing wordt deze bacterie bijna over de geheele lengte donkerblauw, tengevolge van het gehalte aan granulose.

Het is een zoogenoemde anaerobe. Uit de beschreven proef, waarbij een geaereerde waterstroom onophoudelijk het vlas omspoelt, volgt echter, dat een vrij groote hoeveelheid lucht voor de ontwikkeling daarvan niet nadeelig is, en een nauwkeuriger onderzoek leert, dat ook hier, evenals bij alle andere anaeroben, een beperkte aeratie niet alleen niet nadeelig, maar weldadig en zelfs noodzakelijk is om den groei op den duur te doen voortgaan.

Door de waarneming, dat het water van de Leie bij en in Kortrijk sterk vervuild is met zwavelwaterstof, hadden wij aanleiding te beproeven aan het toestroomende water bij onze roting c.a. 50 milligrammen H^2S per liter toe te voegen, waardoor zelfs in het afloopende rootwater een weinig H^2S aantoonbaar bleef. De roting werd daardoor echter bepaald vertraagd en bleef minder volkomen dan bij afwezigheid van zwavelwaterstof, maar toch had *G. pectinovorum* zich vrij sterk opgehoopt.

Geheel anders was de werking van KNO^3. Werden hiervan 0,2 gr. per liter aan 't toestroomende water toegevoegd, dan was, in het afloopende rootwater nog een spoor KNO^3 aan te toonen. Ophooping van *G. pectinovorum* en roting bleken in dit geval zeer volkomen te zijn. Toen de heer Plaisier, vlashandelaar te Hendrik Ido

Ambacht, onze gerote vlasmonsters kwam beoordeelen, rangschikte hij ons salpetervlas als „best.” Noodzakelijk is de aanwezigheid van salpeter echter niet.

Feitelijk berust de ophooping bij de gevolgde rootproef, behalve op de geringe maar noodzakelijke aeratie, *nog op de omstandigheid, dat door dèn waterstroom gedurende de eerste 24 uur een zoodanige uitlooging van het vlas bereikt wordt, dat de oplosbare stikstofverbindingen daaruit bijna geheel verwijderd en alleen het moeilijk oplosbare protoplasma-eiwit van de vlascellen achterblijft, dat met de nog aanwezige koolhydraten en de pektose juist het geschikte voedsel voor G. pectinovorum blijkt te zijn en ook juist het voedsel dat vereischt wordt om tot de pektosinase-afscheiding en dus tot het rootproces aanleiding te geven.* Heeft deze uitlooging niet plaats gehad, doet men bijvoorbeeld de beschreven proef zonder doorstrooming, dan ontstaat wel een zeer rijke ontwikkeling van allerlei andere bacteriën, maar tot een eigenlijke ophooping van *G. pectinovorum* en tot een rootproces komt het *in de twee eerste dagen* niet.

De oorzaak van dit zeer opvallende verschijnsel berust uitsluitend op concurrentie tusschen de verschillende mikrobensoorten. Dit volgt uit het feit, dat men met reinkulturen van *G. pectinovorum*, ook zonder vernieuwing van het water, zeer goed roten kan. De stoffen welke uit het vlas door het stoomende water verwijderd worden zijn dus op zich zelf niet nadeelig voor *G. pectinovorum*, maar zij begunstigen den groei van de andere soorten, bepaaldelijk de melkzuurmikrokokken, zooveel sterker, dat *G. pectinovorum* moeilijk en eerst later tot ontwikkeling kan komen. Het staat echter ook vast, dat de pectosinase-afscheiding in de verdunde vloeistof krachtiger is dan in de meer geconcentreerde voedingsoplossingen. Zoo gelukte het bijv. niet om vlas te roten door dit te plaatsen in verdund gesteriliseerd mout-extract, van omstreeks 2° op den saccharometer van BALLING, met krijt, dat in vliegende gisting verkeerde door een reinkultuur van *G. pectinovorum*. Blijkbaar heeft onder zulke gunstige voedingsvoorwaarden geen pectosinase-afscheiding plaats.

Er is dus een dubbele reden, waarom het uitloogen de vlasroting zoo zeer begunstigt: de pektosebacterie komt daardoor op den voorgrond en het vermogen daarvan om pektosinase afteschеiden wordt aktief.

Vergelijkt men het mikroskopische beeld der bacterien (Pl. Fig. 1) van het volgens de „grondproef” gerote vlas met dat van het op de gewone wijze door „wit-” of „blauwroterij” bewerkte, dan is men getroffen door het enorme verschil. In het laatste geval ziet men bijna niets als de verontreinigende soorten en vindt *G. pectinovorum* slechts

met moeite; in het door de stroomingsproef verkregen rootprodukt is *G. pectinovorum* schijnbaar in reinkultuur. [1])

7. *Vereenvoudiging van de grondproef.*

Toen de groote beteekenis voor het rootproces van het uitloogen der vlasstengels en van de aeratie waren vastgesteld, lag het voor de hand de „stroomingsmethode" door een voor de praktijk meer rationeele wijze van waterverversching te vervangen.

Dit gelukte op de volgende eenvoudige manier.

Na 24 uur op het vlas gestaan te hebben werd het water daarvan volledig afgegoten, zoodat alle tusschenruimten tusschen de stengels leeg konden loopen en zich met lucht aanvullen. Hierna had nieuwe aanvulling plaats, hetzij met versch water van omstreeks 30° C., of met goed rootwater van een voorafgaande roting. Bij het gebruik van versch water bleek het wenschelijk de vernieuwing na verloop van iedere 24 uur nog eens te herhalen, maar als reeds goed rootwater ter beschikking was, was de tweede vernieuwing niet meer noodig omdat in goed rootwater reeds genoeg *G. pectinovorum* opgehoopt voorkomt.

Ook bij deze wijze van werken, welke men de „afgietmethode" kan noemen, werden in den tijd van $2^1/_2$ of 3 dagen uitmuntend gerote monsters verkregen. Het schijnt zelfs, dat zij in het groot de voorkeur zou verdienen boven de stroomingsmethode, omdat, bij het afgieten, het geconcentreerde rootwater veel vollediger uit de nauwe tusschenruimten van de vlasstengels zal kunnen wegvloeien dan dit bij de verplaatsing daarvan door langzaam toestroomend schoon water mogelijk zal zijn. Om dezelfde reden moet ook de *aeratie* op alle plaatsen in de vlasschoven meer volledig zijn bij het „afgieten" dan bij het „stroomen".

Het is op grond van deze ondervindingen niet te betwijfelen, dat iedere andere methode van waterverversching, welke tot voldoende uitlooging en aeratie aanleiding kan geven, de „stroomings-" en de „afgiet-methode" zal kunnen vervangen, wanneer slechts zorg wordt gedragen, dat de gedurende het roten zoo teedere en gemakkelijk verwondbare vlasstengels niet beschadigd worden.

Het is hier de plaats om nog eens opnieuw op te merken, dat hoewel *G. pectinovorum* tot de zoogenaamd obligaat-anaerobe bacteriën behoort, de zeer belangrijke aeratie, welke boven beschreven is, voor deze bacterie toch beslist gunstig moet genoemd worden. Dit

[1]) Men vergelijke verder § 12.

is echter geheel in overeenstemming met de ondervinding bij alle andere goed onderzochte anaeroben verkregen. Het kan derhalve als een door ieder verder onderzoek beter bewezen waarheid worden beschouwd, dat anaeroben, in den strengen zin van het woord, niet bestaan en dat de benaming „mikroaerophielen" beter aangeeft in welke verhouding zulke organismen tot de vrije zuurstof staan dan „anaeroben".

8. *Toepassing van de grondproef op de praktijk van het rootbedrijf*[1]).

Het vlasroten in de praktijk geschiedt tot nu toe op zeer primitieve wijze. Zelfs aan de Leie bij Kortrijk, vanwaar de beste vlasvezel aan de markt komt, treffen de vele en groote misstanden zelfs den oppervlakkigen waarnemer onmiddellijk.

De eerste stap tot verbetering werd in ons land reeds in 1895 door den Heer DE JONGH te Zwaluwe gedaan, die getracht heeft de „bakroting" in te voeren, ter vervanging van het roten in open water.

Deze methode bestaat daarin, dat men de vlasschoven vertikaal en sluitend naast elkander plaatst in een grooten houten bak, waarin zich op eenigen afstand van den bodem een tweede zeefvormig doorboorde bodem bevindt, waarop het vlas rust, en waaronder zich het zwaardere, uit het vlas naar beneden vloeiende uitloogwater verzamelen kan, nadat men den bak geheel met water gevuld heeft.

Ook baron RENGERS, te Oenkerk, heeft beproefd de vlasroting te verbeteren, door volgens het zoogenoemde „warmwaterprocédé" te werken. Hierbij worden de vlasbossen in een gesloten ijzeren ketel geplaatst, welke men dan verder vult met lauw water van 28° à 35° C, waarbij de roting in drie dagen zou zijn afgeloopen.

„Bakroting" en „warmwaterroting" kunnen echter alleen dan slagen, wanneer voor een behoorlijke waterververversching wordt zorggedragen, hetgeen op verschillende wijzen mogelijk is, maar waarmede tot nu toe niet op voldoende wijze rekening is gehouden.

Door de „bakroting" kunnen de volgende voordeelen bereikt worden.

[1]) Bij de „bakroting" vervalt het bleeken van het vlas door het licht, dat bij de „witroting" zoo belangrijk is. In de toekomstige vlasfabrieken zal dus een chemisch bleekprocédé op de roting moeten volgen. Proeven hebben geleerd, dat daarvoor ozon of waterstofsuperoxyd bruikbaar zijn. Of ook hypochlorieten („elektrische bleek") zijn toe te passen, zonder de vezels te verzwakken, zullen sterktebepalingen met den dynamometer moeten leeren. Door de welwillende medewerking van den Direkteur en van Professor VAN DER BURG, zullen alle daarvoor noodige toestellen weldra aan de Polytechnische School te Delft aanwezig zijn. Natuurlijk zal de „bakroting" ook het vraagstuk van goede droogtoestellen op den voorgrond brengen, en zeker ook nog wel andere moeilijkheden, *waarvoor de industrie eenigen tijd zal noodig hebben om die geheel meester te worden.*

Ten eerste. De bakken kunnen geplaatst worden in een fabrieksgebouw, waarin ook de overige bewerkingen, die het vlas moet ondergaan, kunnen worden uitgevoerd.

Ten tweede. De temperatuur van het rootwater kan naar willekeur gewijzigd worden, waardoor het verschil tusschen bakroting en warmwaterroting vervalt. Men zal het gansche jaar door kunnen roten.

Ten derde. De uitlooging en de aeratie van het vlas zijn gemakkelijk te regelen, waardoor de ophooping en vermenigvuldiging van de pektosebacterie verzekerd is, en *de melkzuurmikrokokken, de groote vijanden van het rootbedrijf*, verwijderd worden.

De theoretische eischen, waaraan de bakroting voldoen moet, zijn door het voorafgaande wel in het algemeen te overzien maar het is noodig om op de volgende punten te wijzen, waarmede het succes der bakroting staat of valt.

Vooreerst moet gezorgd worden, dat het zwaardere water, dat bij het uitloogen van het vlas ontstaat, gemakkelijk kan verwijderd worden. Bij het gebruik van een dubbelen bodem verzamelt het zich onder het vlas, zoodat men dan in staat is den bak eerst geheel te vullen, 24 uur te laten staan en dan al het water af te laten. Het vlas komt daarbij op zeer gelijkmatige wijze met de lucht in aanraking zoodat zelfs de dichtste plaatsen der schoven behoorlijk geaereerd worden („afgietmethode").

Het is voldoende wanneer het water hierbij eenmaal vernieuwd wordt [1]).

Het is een fout, wanneer men het waschwater boven uit de bakken laat wegloopen en het versche water van onderen invoert. Hierdoor toch brengt men het zwaardere waschwater weer tusschen de vlasstengels terug, en maakt een gelijkmatige uitlooging ook dáárom onmogelijk, omdat het opstijgende water steeds de plaatsen van den geringsten weerstand, dat is de tusschenruimten der schoven zal volgen, en niet in de dichtere plaatsen zal komen, waar het 't meest noodig is. Zoodoende belemmert men den groei van de pectosebacterie, en bevordert dien der melkzuurfermenten. Bovendien zou dan de aeratie, welke bij een volledig aflaten van het waschwater als vanzelve en overal gelijkmatig plaats heeft, zeer onregelmatig en onvolkomen worden.

In de tweede plaats moet de bak na de eerste aftapping niet

---

[1]) De proeven met reinkulturen van de pektosebacterie bewijzen, dat theoretisch de vernieuwing van het water zelfs niet eens eenmaal ten volle noodig is, maar waarschijnlijk zal de concurrentie, vooral van de melkzuur- en boterzuurfermenten, die de pektosebacterie trachten te verdringen, dezen idealen toestand bij de bakroting in het groot onbereikbaar maken.

gevuld worden met versch water alleen, maar hierbij moet een groote hoeveelheid *goed* rootwater, van een vorige roting afkomstig, gemengd en daardoor de pektosebacteriën overal in het vlas gebracht worden, dat uit zich zelf slechts een klein getal dezer mikroben medebrengt, welke volstrekt niet algemeen, noch op het vlas noch in de wateren verspreid zijn.

Vóór men over goed rootwater beschikt zal het noodig zijn nog eenmaal na 24 uur, dus twee dagen na het eerste vullen van den bak, al het water af te laten en door versch water te vervangen. De pektosebacteriën hebben zich dan reeds zoozeer in den vlasstengel genesteld en opgehoopt, dat zij daaruit slechts voor een klein deel weggespoeld worden.

Hoe gemakkelijk het is om *goed* rootwater te verkrijgen volgt uit de beschrijving der „grondproef".

In de derde plaats zal de roottemperatuur nauwkeurig moeten geregeld worden. Uit onze proeven in het klein blijkt, dat de gunstigste roottemperatuur tusschen omstreeks 28° en 35° C is gelegen. Na $2^1/_2$ à 3 dagen kan dan het vlas in uitmuntend geroten toestand (zie noot van p. 685) uit de bakken verwijderd worden. Wellicht zal bij een langeren roottijd de temperatuur verlaagd, en tot 25° à 27° C teruggebracht kunnen worden. De praktijk zal moeten beslissen of dit wenschelijk is.

9. *Reinkultuur der pektosebacterie.*

De reinkultuur van *G. pectinororum*, die evenals alle overige *Granulobacter*soorten sporen voortbrengt, gelukt zonder veel moeite op de volgende wijze.

Op een kultuurgrond in een glasdoos, bestaande uit verdund moutextract van c.a. 2° Balling, met 2°/₀ agar en 2°/₀ krijt, wordt eenig materiaal, genomen uit de schors van een goed geroten, op 90° C. gepasteuriseerden vlasstengel, afgestreken, teneinde van *G. pectinororum* koloniën in streepenkultuur te verkrijgen. Het pasteuriseeren geschiedt om de verontreinigende bacteriën, die meerendeels geen sporen voortbrengen, bepaaldelijk de melkzuurfermenten, te dooden, maar het moet bij niet te hooge temperatuur geschieden, omdat ook de meeste sporen der pectosebacterie zelve reeds bij het kookpunt afsterven.

De glasdoos wordt nu in een goed sluitenden exsiccator met driewegkraan geplaatst, waarin zich bovendien een bakje met hydrosulfiet bevindt, en de exsiccator wordt door middel van een waterstraalluchtpomp geëvacueerd, met waterstof (of koolzuur) gevuld, weder

geëvacueerd, en dit wordt zoo lang herhaald tot men kan aannemen, dat zich de zuurstof, die nooit geheel is te verwijderen, tot op het minimum van druk, dat de anaeroben nog kunnen verdragen, zal teruggebracht zijn, waarbij ook het hydrosulfiet van dienst is. De exsiccator wordt in een thermostaat van omstreeks 35° C. geplaatst, en na 2 of 3 dagen ziet men dan in de entstrepen de koloniën der anaeroben tot ontwikkeling komen. Deze behooren in hoofdzaak tot de vier volgende soorten van *Granulobacter*:

1. *G. pectinovorum*,
2. *G. urocephalum*,
3. *G. saccharobutyricum*,
4. *G. butylicum*,

waarvan de derde door mij genoemd en de vierde beschreven is in een vroeger onderzoek [1]). Alleen de twee eerste soorten, namelijk *G. pectinovorum* en *G. urocephalum*, zijn echte rotingsbacteriën, de eerste werkt sterk, de tweede zeer zwak rotend. De twee laatstgenoemde, namelijk het boterzuurferment (*G. saccharobutyricum*) en het butylferment (*G. butylicum*), roten volstrekt niet. De koloniën van alle drie kleuren zich donkerblauw bij overgieting met jodiumoplossing, tengevolge van het gehalte aan granulose. Bovendien vindt men in alle koloniën staafjes, welke zich met jodium niet blauw kleuren en die bij een vroegere gelegenheid als „zuurstofvormen" van *Granulobacter* beschreven zijn [2]). Sommige koloniën bestaan uit den zuurstofvorm alleen, kleuren zich met jodium dus ook niet blauw en bevatten dan alleen staven, waarin slechts zelden sporen worden gevonden.

Heeft men het voor de uitzaaing gebruikte, aan de vlasstengels ontleende materiaal, niet vooraf gepasteurieerd, dan komen bovendien op de platen vele koloniën van melkzuur-mikrokokken tot ontwikkeling, die in afmeting de *Granulobacter* koloniën vele malen overtreffen en daardoor gemakkelijk herkenbaar zijn.

10. *Beschrijving van Granulobacter pectinovorum.*

De koloniën dezer bacterie op den bovengenoemden kultuurgrond zijn gemakkelijk te herkennen aan het „moiré-verschijnsel", afgebeeld op de Plaat Fig. 3. Dit bestaat daarin, dat men bij schuin doorvallend licht eigenaardige, bijna rechthoekige, donkere en lichte velden in de koloniën waarneemt, welke van tint kunnen verwisselen, en die ontstaan door lichtreflektie op groepen van onderling evenwijdige bacteriën, van welke groepen de lengteassen ongeveer loodrecht op elkander staan.

---

[1]) Sur la fermentation et le ferment butyliques. Archives Néerl. T. 29, pg. 1. 1896.
[2]) Fermentation butylique. pag. 35.

Wat de bacterie zelve betreft komt de beschrijving door WINOGRADSKY[1], gegeven goed overeen met onze resultaten. Het is een tamelijk groote soort, die sporen voortbrengt in een eindelingsche opzwelling der staafjes maar niet aan het uiteinde zelf, en er dan als een kikvorschlarf uitziet (Plaat Fig. 2). De staafjes zijn 10 à 15 μ lang bij 0,8 μ dik, maar soms veel langer; de oudere worden dikker en zwellen dan, iets onder het uiteinde tot 3 μ dikte op; de langwerpige spore, die zich in deze opzwelling vormt, meet 1.8 μ bij 1.2 μ.

In verdund moutextrakt heeft bij luchtafsluiting zeer krachtige gisting plaats, zonder boterzuurvorming.

Met zetmeel[2]), inuline, manniet, erythriet, glycerine kon onder geenerlei omstandigheid gisting bewerkt worden.

Met pepton of verdunden vleeschbouillon of eiwit als stikstofbron vergist onze bacterie glukose, laevulose, galaktose, melksuiker en maltose, waarbij een weinig boterzuur ontstaat. Eiwitstoffen en gelatine worden gepeptoniseerd.

Met ammoniak als stikstofbron kon met geen dezer suikers in de reinkulturen gisting verkregen worden.

Pektine bereid als in § 2 aangegeven, wordt ontleed, zoowel met

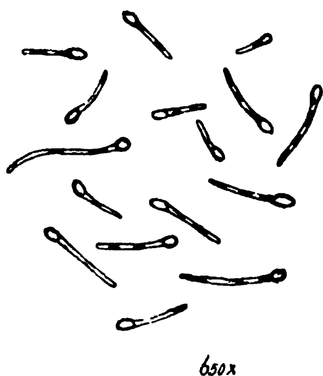


Fig. 4 (650). Kultuur van *Granulobacter pectinororum* in pektin-ammoniumsulfaat oplossing. De dikke uiteinden bevatten langwerpige sporen; de donkere plaatsen in de staven geven granulose aan.

eiwit, pepton of vleeschbouillon, als met ammoniak als stikstofbron, waardoor deze bacterie alleen staat en zich scherp onderscheidt vooral van het boterzuur- en het butylferment, welke pektine volstrekt niet aantasten. Hierbij vindt pektosinase-afscheiding plaats.

Cellulose als filtreerpapier of als een amorph neerslag, wordt volstrekt niet door *G. pectinororum* aangetast. De vlasvezel als zoodanig

---

[1]) Comptes rendus T. 121, p. 744, 1895.

[2]) WINOGRADSKY zegt dat zetmeel wel vergist.

blijft bij het roten dan ook geheel onveranderd. Ook arabische gom is onaantastbaar.

Zooals men uit het photogram (Plaat Fig. 2) ziet is de indruk, welke de reinkultuur op moutextract agar maakt, geheel verschillend van die van het boterzuurferment, dat dikke korte clostridiën vormt.

Dit is in niet mindere mate het geval in de kultuurvloeistoffen. Zoo ziet men in Fig. 4 hiernevens een afbeelding der bacterie uit eene pektinegisting bij 35° C. in:

Leidingswater 100, Pektine 2, $(NH^4)^2SO^4$ 0,05, K^2HPO^4 0,05, Krijt 2.

De donkere deelen stellen de plaatsen voor waar granulose is opgehoopt. Clostridiën ontbreken hier geheel. De vorm onzer bacterie in deze of dergelijke kultuurvloeistoffen is karakteristiek en wordt bij geen andere bacterie, uitgezonderd *G. urocephalum*, teruggevonden.

11. *Beschrijving van Granulobacter urocephalum.*

Het verschil tusschen *G. pectinovorum* (*Gp* Fig. 2, Plaat Fig. 3) en *G. urocephalum* (*Gu* Fig. 2 Plaat Fig. 4) die zich eveneens, al is het ook in minder groot aantal, in het rotende vlas ophoopt, bestaat vooreerst in den vorm, welke bij de laatste meer die is van een „trommelstok", hoezeer ook hier de spore niet rond, maar langwerpig is, hetgeen bijzonder duidelijk in Fig. 2 § 3 te zien is. Verder daarin, dat de eerste een veel grooter hoeveelheid van het rotingsenzym pektosinase afscheidt dan *G. urocephalum*, waarop ook juist de grootere algemeenheid van *G. pectinovorum* in het gerote vlas berust.

Beide soorten brengen vrij veel slijm voort. Dit slijm bestaat uit de verdikte en uiteenvloeiende wanden der bacteriën zelve, en wordt teruggevonden in de zoogenoemde „rotingsgom", welke men bij het indampen van het rootwater verkrijgt. Maar deze gom bevat bovendien pektine en natuurlijk ook de bacteriën zelve, die daarvan het grootere deel uitmaken. Dat beide soorten zich met jodium donker blauw kleuren ligt reeds in hun naam opgesloten.

Een eigenaardig verschil tusschen beide ligt nog in het volgende. De koloniën van *G. pectinovorum* (Pl. Fig. 2) vallen bij het bewaren op de platen van verdund moutextract-agar met krijt betrekkelijk spoedig uiteen tot een detritus, waarin alleen de sporen scherp herkenbaar zijn, terwijl daarentegen de koloniën van *G. urocephalum* (Pl. Fig. 4) veel langer geheel onveranderd blijven en den vorm der bacteriën duidelijk blijven vertoonen. Dit verschijnsel van bacteriolyse hangt wellicht met de afscheiding van de pektosinase samen, en wordt ook bij de hooibacteriën waargenomen.

Het hoofdverschil tusschen *G. urocephalum* en *G. pectinovorum* is

dat de eerste soort met ammoniumzouten als stikstofbron allerlei koolhydraten vergisten kan, waarvoor *G. pectinovorum* pepton of vleeschbouillon vereischt, zooals bijv. glukose, melksuiker, rietsuiker en dextrine. Daarentegen wordt pektose door *G. urocephalum* zoo weinig aangetast, dat daarmede geen gisting wordt waargenomen, zelfs niet met bouillon als stikstofbron. De trypsinevorming is bij *G. u.* ongeveer even krachtig als bij *G. p.*, en veel krachtiger dan bij *G. saccharobutyricum*. De diastaseafscheiding is daarentegen bij beide soorten zeer zwak en veel minder krachtig dan bij het boterzuurferment.

12. *Ophoopingsproef voor G. urocephalum. Waarom het boterzuur- en het melkzuurferment uit goede vlasrotingen verdwijnen.*

Dat *G. pectinovorum* zich bij onze „stroomings-" en „afgietproef" zoo sterk in het vlas ophoopt, berust op de dubbele adaptie van dit ferment, eenerzijds aan de onoplosbare eiwitten van den vlasstengel door een sterk peptoniseerend vermogen, en anderzijds aan de onoplosbare pektose door de pektosinaseafscheiding.

Waarom *G. urocephalum* zich bij die proef ook, maar veel minder sterk, in het vlas vermenigvuldigt, en waarom het algemeene en krachtige boterzuurferment daarbij bijna geheel verdwijnt, werd duidelijk door de volgende ophoopingsproef, welke de heer G. VAN ITERSON voor *G. urocephalum* ontdekte, bij gelegenheid van een onderzoek over de boterzuurgisting.

Wanneer men aan een of ander koolhydraat, bijv. oplosbaar zetmeel, glukose, rietsuiker of melksuiker, een zeer kleine hoeveelheid eiwit of pepton of zeer weinig vleeschboillon als stikstofbron toevoegt, bijv. in de verhouding:

Leidingswater 100, Glukose 5, Eiwit 0.1, $K^2HPO^4$0.05, Krijt 5,

met tuinaarde infekteert en in een gesloten flesch bij 35° kultiveert, dan ontstaat er wel eerst, n.l. zoolang er nog oplosbare stikstofverbindingen voorhanden zijn, een door boterzuurferment ingeleide gisting, maar deze wordt spoedig vervangen door een *Urocephalum*-gisting.

Ent men van de aldus verkregen eerste gisting over in het zelfde mengsel, dan verdwijnt het boterzuurferment wel is waar niet geheel, maar de specificiteit der genoemde gisting wordt daardoor toch nog overtuigender. Voegt men aan het uitgegiste materiaal een nieuwe hoeveelheid suiker (en krijt) toe, dan bemerkt men een nog verdere reiniging van het ferment.

Bij het gebruik van een mindere hoeveelheid suiker worden de

oplosbare stikstofverbindingen, welke bijv. in het eiwit voorkomen, meer hinderlijk omdat zij het boterzuurferment op den voorgrond brengen.

Doet men juist dezelfde proef maar met vervanging van het eiwit door een ammoniumzout, dan verdwijnt *G. urocephalum* geheel en het boterzuurferment, *G. saccharobutyricum*, behaalt de overwinning.

Dat deze proef alleen op concurrentie berust, bewijst het feit dat *G. urocephalum* in reinkultuur gebracht, met de genoemde suikers en een ammoniumzout als stikstofbron, uitmuntend groeien en gisten kan. Verder bewijst de reinkultuur op verdunde moutextraktgelatine, dat *G. urocephalum*, evenals *G. pectinovorum*, de gelatine veel sterker doet versmelten dan het boterzuurferment, dus meer trypsine afscheidt.

De reden waarom deze drie bacteriën zich in het vlas bij de stroomingsproef in zoo ongelijke mate ophoopen en *G. urocephalum* het midden houdt tusschen de pektosebacterie en het boterzuurferment, is dus blijkbaar de volgende.

Bij het uitloogen verdwijnen de oplosbare stikstofverbindingen, zoodat als stikstofbron niets anders beschikbaar blijft dan het onoplosbare planteneiwit. Dit verzekert de overwinning van de sterk peptoniseerende *G. pectinovorum* en *G. urocephalum* op het niet of zwak peptoniseerende boterzuurferment.

Dit laatste scheidt veel meer diastase af dan *G. pectinovorum* en *G. urocephalum*, zoodat de aanwezigheid daarvan, bij het nooit ontbreken van zetmeel een bron is voor suikervorming.

Zoodra het boterzuurferment verdwijnt zullen dus ook de oplosbare koolhydraten door het uitloogen en door de gisting spoedig verdwijnen, en de onoplosbare pektose blijft alleen beschikbaar, waardoor *G. pectinovorum*, die veel pectosinase afscheidt, ten slotte ook *G. urocephalum* overwint, die weinig of geen pectosinase maakt.

De melkzuurmikrokokken brengen geen enzymen voort, welke eiwit, pektose of koolhydraten aantasten. Van het oogenblik af dat alleen onoplosbaar eiwit en onoplosbare koolhydraten aanwezig zijn, kunnen zij zich dus niet meer vermenigvuldigen en worden door den waterstroom weggevoerd.

VERKLARING VAN DE PLAAT.

Fig. 1. (600).

Droppel geperst uit vlasstengel tijdens het hoogtepunt eener roting volgens „grondproef", met jodium gekleurd. Vertoont de natuurlijke ophooping van *G. pectinovorum*, die het meest, en van *Gr. urocephalum*, die veel minder gezien wordt. Hier en daar zuurstofvormen, die zich met jodium niet kleuren.

M. W. BEIJERINCK en A. VAN DELDEN:

„Over de bacteriën welke bij het roten van vlas werkzaam zijn."



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 4.

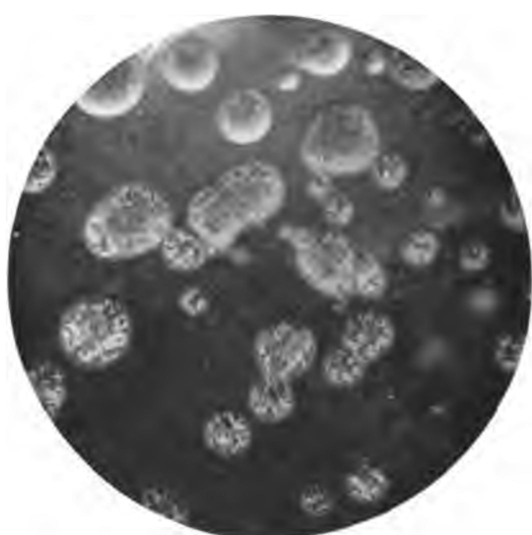


Fig. 3.

Heliotypie L. VAN LEER & Co., Amsterd:

Fig. 2 (900).

Granulobacter pectinovorum als reinkultuur op verdund-moutextrakt agar. Granulose met jodium blauw gekleurd; tusschen de bacterien veel detritus door bacteriolyse gevormd.

Fig. 3 (15).

Koloniën van *G. pectinovorum* op den zelfden kultuurbodem ter vertooning van het „moiré-verschijnsel".

Fig. 4 (900).

Granulobacter urocephalum als reinkultuur op verdund-moutextrakt agar. Geen detritus tusschen de bacteriën.

Voor de Boekerij worden aangeboden: 1°. door den Heer WINKLER de dissertatie van den Heer E. A. J. M. STRÄTER: „Een geval van Sclérose en plaques disséminées"; 2°. door den Heer LOBRY DE BRUYN de dissertatiën *a.* van den Heer J. W. VAN GEUNS: „Inwerkingsproducten van Dinitrobenzol en Cyaankalium", *b.* van den Heer S. TIJMSTRA BZN.: „Geleidbaarheidsbepalingen van oplossingen van natrium in absolute en verdunde alcoholen en in mengsels van twee alcoholen"; 3°. door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM de dissertatie van den Heer A. STOFFEL: „Onderzoek over binaire en ternaire alliages van tin, bismuth, cadmium en lood"; 4°. door den Secretaris namens den Heer A. F. HOLLEMAN: „Trattato di chimica inorganica", (zijnde een Italiaansche vertaling van zijn Leerboek der anorganische chemie, bewerkt door den Heer G. BRUNI).

De vergadering wordt gesloten.

(31 December, 1903).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 30 Januari 1904.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren HOOGEWERFF, SCHROEDER VAN DER KOLK en VOSMAER, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Uitnoodiging van de University of Wisconsin aan de Akademie om zich te doen vertegenwoordigen bij haar 50-jarig stichtingsfeest op 9 Juni a.s.

Daar geen der Leden zich aanbiedt de Akademie te vertegenwoordigen wordt besloten de uitnoodiging met een schriftelijken gelukwensch te beantwoorden.

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELEN leest het Jaarverslag der Geologische Commissie over het jaar 1903.

Wij kunnen over het afgeloopen jaar slechts weinig vermelden van hetgeen het onderzoek van boringen en graafwerken heeft opgeleverd.

Er gewerden ons toch geene mededeelingen van de zijde van de Hoofdingenieurs en Ingenieurs des Rijks- en des Provincialen Waterstaats of van bijzondere Ingenieurs omtrent in Nederland uitgevoerde werken.

Dr. LORIÉ's onderzoek van de sluisput te ter Neuzen en van de boringen te Numansdorp, Hellevoetsluis, Ooltgensplaat, Walsoorde en Eindhoven hebben wij reeds in ons vorige verslag (over 1902) vermeld; het is in Februari l. l. verschenen als Mededeeling n°. 32 in de Verhandelingen der Akademie. Ook in het afgeloopen jaar heeft onze verdienstelijke medewerker zich met het onderzoek van verschillende grondboringen beziggehouden, zooals die te Heusden, te Groningen, op het terrein van de Amsterdamsche duinwaterleiding, te Brielle, te Terneuzen en die van den 10 meter diepen sluisput te Sas van Gent, maar de uitkomsten van die onderzoekingen zijn wij nog wachtende. Wij hebben evenwel de toezegging van Dr. LORIÉ ontvangen, dat hij weldra gereed zal zijn, en hopen dus dat zijn arbeid in de mededeeling n°. 33 spoedig zal kunnen verschijnen. Dr. H. VAN CAPPELLE heeft in dit jaar geene geologische onderzoekingen in Nederland kunnen verrichten, dewijl hij nog al zijnen vrijen tijd aan de bewerking zijner reis in Suriname heeft moeten wijden. Onze medewerker G. REINDERS, van wien wij vroeger verscheidene onderzoekingen over het zandoer en het ijzeroer in ons

diluvium en onze veenen mochten ontvangen, is ons tot ons leedwezen in November l. l. door den dood ontvallen.

Het gemis van genoegzaam tijdige verwittiging omtrent voorgenomen of plaatsgrijpende boringen, gravingen of insnijdingen gaf gelegenheid om de toelage van 1903 grootendeels te doen besteden aan de voortzetting der proeve van kaarteering der twee strooken van ons land waarvan in de Oktobervergadering van 1901 door ons medelid SCHROEDER VAN DER KOLK en in de Jaarverslagen van 1901 en 1902 door ons melding is gemaakt.

In de maanden Augustus en September hielden de mijnbouwkundige leerlingen van ons medelid zich onder zijne leiding daarmede bezig. Werden in 1900—1902 de bladen der stafkaart 387—392 en 402, benevens eenige aangrenzende bladen gekaarteerd, thans is dit met de bladen n°. 390, 391, en 398 het geval. [1])

Op dezelfde wijze voortgaande, hoopt de Heer SCHROEDER VAN DER KOLK, dat de oost-westelijke strook, die van de bladen n°. 383 tot n°. 400 loopt, in 1905 gereed zal komen.

Van de noord-zuidelijke strook, waarin de Limburgsche gronden voorkomen, werden ook reeds vier bladen gekaarteerd (758, 762, 766 en 770).

Zooals wij reeds vroeger hebben medegedeeld, omvatten de beide strooken zoo goed als al de vormingen, die den Nederlandschen bodem samenstellen, zoodat door dezen arbeid over een paar jaren de bewerking van eene nieuwe Geologische kaart van Nederland geheel voorbereid zal zijn. Dan zal eene schatting kunnen gemaakt worden van den tijd en van het personeel die voor deze bewerking zullen noodig zijn, en eene keuze kunnen gedaan worden van de grondsoorten die op de nieuwe geologische kaart onderscheiden moeten worden.

---

[1]) Aan dit werk hebben 17 studenten, candidaten en ingenieurs van den Mijnbouw deelgenomen. Zij waren verdeeld in vier ploegen, die elk een bepaald deel van het terrein onderzochten.

Voor blad 390. Ploeg I Hoofd: E. A. DOUGLAS (Assistent aan de P. S.). Medewerkers: P. F. BLIEK (Mijningenieur), G. DUIFJES, A. M. THIE, (Mijnbouwkundige studenten).

Voor blad 391. Ploeg II Hoofd: J. A. VERSLUYS (Cand. Mijningenieur). Medewerkers: C A. DE JONG, J. SCHMITZER (Candidaten M. Ing.), G. B. HAGENROOD (M. k. Student).

Voor blad 398. Ploeg III Hoofd: F. P. C. T. VAN DER PLOEG (Candid. M. Ing.). Medewerkers: P. HUFFNAGEL, F. C. VAN LIER. H. VERHAGEN (M. k. Studenten) en Ploeg IV Hoofd: J. G. B. VAN HEEK (M. Ing.). Medewerkers: J. K. VAN GELDER (M. Cand.), E. H. M. BEEKMAN (M. Cand.), A. C. DE JONG (M. Cand.), W. L. A. VAN DER VEEN (M. k. Stud.).

Wij eindigen ons verslag met U voor te stellen:

1°. Aan Dr. LORIÉ opnieuw onzen dank voor zijne medewerking te betuigen.

2°. Aan zijne Excellentie den Minister van Waterstaat Handel en Nijverheid eene toelage van *f* 1000— over 1905 aan te vragen en te verzoeken de aanschrijving tot inlichting omtrent voorgenomen of aangevangen boringen, vergravingen of insnijdingen in herinnering te brengen en uit te strekken ook tot andere bij het Ministerie van Waterstaat betrokken autoriteiten dan die van den Waterstaat.

De Geologische Commissie:
VAN DIESEN.
K. MARTIN.
J. L. C. SCHROEDER V. D. KOLK.
J. M. VAN BEMMELEN, *Secretaris*.

De conclusiën van het Verslag worden goedgekeurd.

Scheikunde. — De heer BAKHUIS ROOZEBOOM doet, mede namens den heer A. H. W. ATEN, eene mededeeling over: „*De smeltlijnen van het stelsel zwavel + chloor.*"

In de Meivergadering van 1903 werden reeds de kooklijnen van dit stelsel medegedeeld. Deze voerden tot het inzicht, dat de verbinding S_2Cl_2 in vloeistof- en damptoestand slechts uiterst weinig gedissociëerd is en dat in de vloeistoffen met hooger chloorgehalte bij niet te lage temperatuur nog verdere verbindingen optreden.

De nadere studie van de voluumveranderingen, welke daarbij plaats vinden, en van de snelheid waarmede dit geschiedt, heeft waarschijnlijk gemaakt, dat hierbij vooral SCl_2 en daarnaast ook SCl_4 gevormd wordt.

Het evenwicht, dat in de vloeistoffen tusschen S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4 en Cl_2 optreedt, wordt bij afkoeling beneden 0° niet noemenswaard meer gewijzigd en blijft geheel onveranderd bij die lage temperaturen, waarbij uit deze mengsels vaste stoffen zich kunnen afzetten. Dit geeft tot zeer eigenaardige verschijnselen bij de stolling aanleiding, die tot dusverre aan andere stelsels niet waargenomen zijn, maar wier verklaring naar de gezichtspunten der phasenleer mogelijk schijnt.

Bij de mengsels van 50—100 at $^0/_0$ S is daarentegen niets bijzonders. Deze gedragen zich geheel als mengsels van S_2Cl_2 met S. Het smeltpunt van S_2Cl_2 (—80°) wordt door S verlaagd tot F; het smeltpunt van S wordt door S_2Cl_2 verlaagd van B (120°) eveneens tot F.

Fig. 1.

Bij lage temperatuur is de oplosbaarheid van S in S_2Cl_2 zeer gering. De oplosbaarheids- of smeltlijn van S bestaat uit 2 krommen, FC en CB, die bij C = 96° aan elkaar sluiten met een knik. De bovenste lijn heeft betrekking op den monoklinen, de onderste op den rhombischen zwavel.

De mengsels van 0—50 at. °/₀ S kunnen bij bekoeling als vaste phasen: Chloor, S_2Cl_2 en SCl_4 geven.

De wijze, waarop deze zich achtereenvolgens afscheiden, is het best te bespreken door eerst na te gaan op welke wijze zich de stolling zou vertoonen van een mengsel dezer drie stoffen, wanneer het SCl_4 als onafhankelijke derde komponent kon worden aangenomen.

Dit zou het geval zijn, wanneer deze verbinding zich in vloeibaren staat *niet* dissocieerde en evenmin uit vloeibaar S_2Cl_2 en Cl_2 ontstond. Het stelsel zou zich dan als een ternair stelsel gedragen, welks stollingsverschijnselen alleen in de ruimte volkomen kunnen worden voorgesteld.

Men kan echter ook de innerlijke samenstelling der vloeistof in het midden laten en alleen hare brutosamenstelling uitdrukken in Cl_2 en S_2Cl_2, waarvoor hier te meer aanleiding bestaat, omdat er

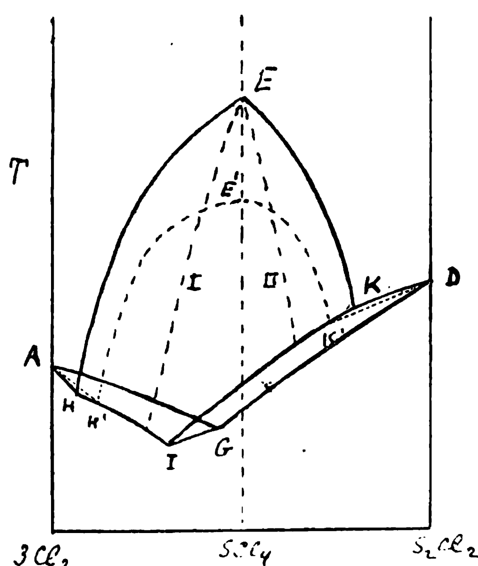


Fig. 2.

geen middel is om de hoeveelheid SCl_4 naast Cl_2 en S_2Cl_2 te bepalen.

Men krijgt dan eene voorstelling in het platte vlak, gelijk fig. 2, die de projectie is der ruimte-figuur [1]). Daarin zijn EH en HA de stollijnen van de binaire mengsels SCl_4 en Cl_2, EK en KD de stollijnen van SCl_4 en S_2Cl_2, AG en DG die van Cl_2 en S_2Cl_2.

De ternaire mengsels, wier samenstellingen liggen binnen het gebied IHAG zetten eerst vast chloor af, die van IKDG vast S_2Cl_2, die van HEKI vast SCl_4. Voor elke brutosamenstelling bestaat een grootere of kleinere reeks van innerlijke samenstellingen, die in het platte vlak niet aangeduid kunnen worden, maar waarvan de temperatuur afhankelijk is waarbij de eene of andere vaste phase afgezet begint te worden, (Sommige mengsels kunnen zelfs naar gelang hunner innerlijke samenstelling meer dan eene vaste phase afscheiden). Dit verschil blijkt verder uit de verschillende kristallisatiebanen, welke bij verdere afkoeling door mengsels van gelijke brutosamenstelling doorloopen worden.

Deze kristallisatiebanen gaan in elk der genoemde gebieden van het punt uit dat het smeltpunt der vaste phase voorstelt, respectievelijk dus van A,. D of E en geven de reeksen der moederloogen aan, welke bij voortgaande afkoeling bij elke temperatuur overblijven. De kristallisatiebanen voor het eerste gebied eindigen op HI of IG, voor het tweede op KI of IG, voor het derde op HI of KI. De lijnen I en II geven twee dergelijke banen in het laatste gebied schematisch aan, de vertikaal EE' is eene derde, welke geldt voor eene vloeistof van de brutosamenstelling SCl_4.

Zoodra de kristallisatiebanen op HI, KI of GI aankomen vindt de verdere stolling volgens deze lijnen plaats: telkens onder afzetting van twee vaste phasen: $Cl_2 + SCl_4$ op HI, $S_2Cl_2 + SCl_4$ op KI en $Cl_2 + S_2Cl_2$ op GI.

---

[1]) Men moet dan als komponenten aannemen: 3 Cl_2 en S_2Cl_2 opdat het midden der abscissenas de samenstelling SCl_4 uitdrukke.

Ten slotte wordt in I de laatste vloeistof vast tot een ternair eutecticum der drie vaste phasen.

Zoo zou de gang van zaken zijn, indien — gelijk gezegd — SCl_4, S_2Cl_2 en Cl_2 in alle verhoudingen zonder omzetting waren te mengen.

Ware SCl_4 daarentegen eene dissociabele verbinding, wier vorming en ontleding bij alle stoltemperaturen tot volkomen evenwichten voerde, dan zou in plaats van de beschreven stolling eene andere optreden langs de lijnen AH′, H′E′K′, K′D, waardoor zich het stelsel vertoonde als een binair, waarin eene verbinding optreedt, die met hare componenten in vloeibaren staat evenwichten vormt. De plaats der genoemde lijnen binnen de figuur van het ternaire stelsel wordt beheerscht door de mate van dissociatie der vloeibare verbinding. Is die uiterst gering, dan naderen deze lijnen tot AH, HEK en KD; is zij zeer groot dan naderen zij tot AG en GD en valt de verbinding als vaste phase weg. Langs AH′ zet zich vast Cl_2, langs H′E′K′ vast SCl_4, langs K′D vast S_2Cl_2 af; H′ en K′ zijn twee eutektische punten, waar totale stolling plaats vindt. De 3 lijnen zijn nu niet alleen de eerste reeks stolpunten der verschillende mengsels, maar tevens de kristallisatiebanen van alle mengsels.

Nu is bij de mengsels van S_2Cl_2 en Cl_2 noch het eerste geval noch het tweede geval volkomen verwezenlijkt. Bij die lage temperaturen, waarbij de stollingen plaats grijpen, gedragen Cl_2, S_2Cl_2 en SCl_4 zich wèl als onafhankelijke komponenten; Cl_2 en S_2Cl_2 kunnen bijv. vloeibaar gemengd worden zonder dat zich eenige verbinding vormt en zoo zijn de beide stollijnen AG en GD (Fig. 1 en 2) van deze mengsels bepaald. Evenmin ondergaat SCl_4 ontleding bij die lage temperaturen. Ware het dus mogelijk zuiver SCl_4 af te zonderen dan zouden alle denkbare mengsels hiervan met Cl_2 of S_2Cl_2 of met beide verkregen en daarmee de verdere deelen van fig. 2 bepaald kunnen worden. Dit is echter niet het geval.

De verbinding SCl_4 is wegens de uiterste fijnheid harer kristallen en de lage temperatuur harer kristallisatie niet te isoleeren in zuiveren toestand en dus niet in willekeurige verhouding aan Cl_2 of S_2Cl_2 of beide toe te voegen. Men kan alleen in verschillende mengsels van deze laatsten bij temperaturen van 0° en hooger vrijwillig zich die hoeveelheden SCl_4 laten vormen, welke met Cl_2 en S_2Cl_2 de voor die temperatuur geldende evenwichten vormen. Daar deze zich weinig met de temperatuur schijnen te verschuiven behoudt men vrijwel dezelfde reeks mengsels bij afkoeling tot de kristallisatietemperaturen. Het aantal ternaire mengsels wier kristallisatie men onderzoeken kan beperkt zich dus tot één voor elke brutosamenstelling.

Men krijgt dus voor de eerste stolpunten steeds eene reeks als

AH'E'K'D in Fig. 2 even alsof wij met een binair mengsel te doen hadden, waarin eene dissociabele verbinding optreedt. Als echter door het uitkristalliseeren van Cl_2, SCl_4 of S_2Cl_2 zich het evenwicht in de vloeistof *niet* verschuift, moet zich het stelsel bij de stolling als een ternair gedragen.

Praktisch zou dit hebben moeten blijken, doordien de kromme der eerste stolpunten niet te gelijk de kristallisatiebanen aangaf en men dus voor elk mengsel bij afkoeling tot eene lagere temperatuur een andere samenstelling vond voor de overgebleven moederloog, dan met het punt der kromme voor die temperatuur overeenstemde. Door de natuur der kristallisatie was echter het afpipetteeren van moederloog onmogelijk.

Wel kon van eene vloeistof van de brutosamenstelling SCl_4 bewezen worden dat deze niet bij E' totaal stolt tot SCl_4, maar bij dit punt (—30°) slechts begint SCl_4 af te zetten, welks hoeveelheid bij verdere afkoeling toeneemt, doch zóó dat beneden —80° nog niet alles vast is geworden. In de punten ter weerszijde van E' is de geleidelijkheid nog duidelijker en wordt daardoor zelfs de juiste bepaling dier eerste stolpunten zeer moeielijk.

In de tweede plaats zou de stolling der verschillende mengsels niet moeten compleet worden in H' of in K', maar na afloopen der kristallisatiebanen H'I en K'I eerst in I.

Qualitatief bevestigt zich dit, maar de juiste bepaling der lijnen H'I en K'I en dus ook van het ternaire entecticum I bleek onmogelijk.

Zoodoende werd niet meer verkregen dan in Fig. 1 is aangeduid, namelijk de stollijnen AG en GD voor de mengsels van Cl_2 en S_2Cl_2, waarin geenerlei verbinding zich had gevormd, en daarnaast de reeks der eerste stolpunten AH, HEK en KD voor de gedeeltelijk verbonden vloeistoffen die bij 0° ontstaan waren.

Deze lijnen correspondeeren dus met de met accenten geteekende lijnen in fig. 2. Het ware smeltpunt van SCl_4 zonder ontleding der vloeistof (E fig. 2) is dus nog niet bekend. Ware SCl_4 in zuivere kristallen te bereiden geweest dan zou dit allicht te bepalen zijn geweest, omdat het vermoedelijk nog zou liggen beneden de temperatuur waar de vloeibare verbinding merkbare ontledingssnelheid toont.

Eene aanduiding hiervoor ligt reeds in de waarneming dat, in weerwil van de fijnheid der kristallen van SCl_4, deze bij snelle verwarming zeer gemakkelijk tot —20° blijven bestaan.

Fig. 1 stemt nog in een belangrijk punt niet met fig. 2 overeen. In deze laatste is namelijk DK boven DG geteekend, in de eerste is DK beneden DG gevonden. DG stelt voor de verlaging van het smeltpunt van S_2Cl_2 door toegevoegd Cl_2 wanneer dit onveranderd

blijft; DK wanneer een deel er van zich met een deel van het S_2Cl_2 verbindt tot SCl_4 volgens de vergelijking



$$S_2Cl_2 + 3\,Cl_2 = 2\,SCl_4.$$

Vergelijkt men nu het totaal bedrag der vreemde molekulen, die naast het S_2Cl_2 voorkomen, bij gelijk totaalgehalte aan Cl_2, dan blijkt het aantal daarvan bij gedeeltelijke vorming van SCl_4 kleiner dan zonder die vorming. Derhalve zou bij deze veronderstelling DK hooger moeten liggen dan DG.

Daar nu praktisch de omgekeerde ligging gevonden werd, moet naar eene oorzaak gezocht worden die dit zou kunnen verklaren. Deze is te vinden in de aanname, dat voor een belangrijk deel behalve SCl_4 ook SCl_2 in de vloeistof ontstaat naar de vergelijking



$$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2\,SCl_2.$$

Bij deze aanname wordt het aantal vreemde molekulen naast S_2Cl_2 door de vorming van SCl_2 grooter dan zonder die vorming.

De vorming van een grooter bedrag aan SCl_2 in de vloeistof dan aan SCl_4, welke reeds door de dilatometrische proeven waarschijnlijk was geworden, wordt dus hier bevestigd. De langzame uitkristalliseering van het SCl_4 wordt daardoor nog meer begrijpelijk; maar dan moeten ook de vloeistoffen tusschen Cl_2 en S_2Cl_2 niet als ternaire maar als quaternaire mengsels beschouwd worden. Indien het SCl_2 in de oplossing zich tijdens de uitkristalliseering niet transformeert in SCl_4 volgens



$$3\,SCl_2 = SCl_4 + S_2Cl_2$$

zou dus bij de totale stolling ook nog ergens vast SCl_2 moeten optreden. Dit punt is niet beslist kunnen worden.

Scheikunde. De Heer LOBRY DE BRUYN biedt, mede namens den Heer L. WOLFF een mededeeling aan, over de vraag: „*Kan door toepassing der optische methode van* TYNDALL *de aanwezigheid der moleculen in oplossingen worden aangetoond?*"

(Zal verschijnen in het Verslag der Februari-Vergadering).

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan: „*Over de differentiaalvergelijking van* MONGE."

Onderstelt men dat in de differentiaalvergelijking

$$Hr + 2\,Ks + Lt = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

H, K en L alleen afhangen van p en q, dan zijn de noodige en voldoende voorwaarden opdat deze vergelijking twee intermediaire integralen zal bezitten de volgende.

Vooreerst moeten H, K en L evenredig zijn met de tweede differentiaalquotienten eener functie θ, dus

$$\frac{H}{\theta_{11}} = \frac{K}{\theta_{12}} = \frac{L}{\theta_{22}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

In de tweede plaats moet de functie θ voldoen aan de differentiaalvergelijking der vierde orde

$$2\,D\left(\theta_{22}\frac{\partial^2 D}{\partial p^2} - \theta_{12}\frac{\partial^2 D}{\partial p\,\partial q} + \theta_{11}\frac{\partial^2 D}{\partial q^2}\right) =$$

$$= 3\left[\theta_{22}\left(\frac{\partial D}{\partial p}\right)^2 - 2\,\theta_{12}\frac{\partial D}{\partial p}\frac{\partial D}{\partial q} + \theta_{11}\left(\frac{\partial D}{\partial q}\right)^2\right] \quad . \; . \quad (3)$$

waarin

$$D = \sqrt{\theta_{12}^2 - \theta_{11}\,\theta_{22}}.$$

De algemeene integraal dezer differentiaalvergelijking kan voorgesteld worden door de volgende formules

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{g' - h'}{u - v} \\ q &= \frac{\varphi' - \psi'}{u - x} \\ \theta &= 2\int g'\,\varphi''\,du - 2\int h'\,\psi''\,dv - (g' - h')\,(\varphi' + \psi') - \\ &- \frac{2}{u - v}\Big[(g - h)\,(\varphi' - \psi') - (\varphi - \psi)\,(g' - h')\Big] \end{aligned}\right\} \quad . \quad (4)$$

waarin u en v twee willekeurige parameters, en

$$g = g(u) \quad , \quad h = h(v) \quad , \quad \varphi = \varphi(u) \quad , \quad \psi = \psi(v)$$

vier willekeurige functiën beteekenen, terwijl

$$g' = \frac{dg}{du} \quad , \quad g'' = \frac{d^2 g}{du^2} \text{ enz.}$$

Zijn de voorwaarden (2) en (3) vervuld, dan zal de vergelijking (1) de volgende twee intermediaire integralen bezitten

$$z - z\,\varphi'' - x\,g'' = \mathfrak{F}(u)$$
$$z - y\,\psi'' - x\,h'' = \mathfrak{F}(v)$$

waarin $\mathfrak{F}$ eene willekeurige functie en u en v de functies van p en q beteekenen die men uit de vergelijkingen (4) afleidt.

In het bijzondere geval dat de functie θ aan de beide leden van de vergelijking (3) afzonderlijk voldoet, moet men twee gevallen onderscheiden naar gelang

$$\frac{\partial D}{\partial q} - \frac{\theta_{12} \pm \sqrt{\theta_{12}^2 - \theta_{11}\,\theta_{22}}}{\theta_{11}}\frac{\partial D}{\partial p} = 0.$$

De algemeene integraal laat zich in deze beide gevallen respectievelijk schrijven

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{1}{u} f\,[u\,(v \mp g'')] + r''\,(u) \\ q &= v \\ \theta &= (2\,u^2\,g'' - 4\,u\,g' + 4\,g \mp u^2\,v)\,p - 2\int (u\,g''' \mp v) u\,p\,d\,u \end{aligned} \right\} \;.\;.\; (5)$$

waarin $g = g\,(u)$ dezelfde beteekenis heeft als zooeven terwijl f en r twee nieuwe willekeurige functiën van de achter deze teekens geplaatste argumenten voorstellen.

In deze gevallen zijn de beide intermediaire integralen

$$z \mp y\,(u\,g''' - g'') - x\,(u\,r''' + r'') = \mathfrak{F}\,(u)$$
$$y + x\,f'\,[u\,(v \mp g'')] = \mathfrak{F}\,[u\,(v \mp g')]$$

waarin de waarden van u en v nog met behulp van de formules (5) in p en q moeten worden uitgedrukt.

De voorwaarde (3) ofschoon in anderen vorm, komt reeds voor in de uitstekende dissertatie van J. VÁLYI (Klausenburg 1880).

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE doet eene mededeeling over: „*De* PLÜCKER'*sche getallen eener kromme in* R_n."

1. De PLÜCKER'sche getallen eener kromme in de ruimte R_n met n afmetingen zijn voor het eerst gegeven door VERONESE (*Math. Annalen,* deel 19, blz. 195), doch, hoewel ze van 1882 dagteekenen, nog weinig toegepast. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de minder gelukkige notatie, waarvan men zich bedient; deze is o.a. in PASCAL'S *Repertorium der höheren Mathematik* (Leipzig, Teubner, 1902) nog overgenomen. In de volgende regelen wensch ik een meer overzichtelijke notatie te doen kennen, die het mogelijk maakt de $3\,(n—1)$ betrekkingen tusschen de $3n$ PLÜCKER'sche grootheden neer te schrijven in drie formules met een index, welke dan achtereenvolgens de waarden $1, 2, \ldots, n—1$ aannemen moet. Ten einde de afleiding duidelijk te maken voor hen, die minder met meerdimensionale beschouwingen vertrouwd zijn, wijs ik ze eerst voor het geval $n=3$ onzer ruimte aan.

2. Zoo als bekend is, worden de zes betrekkingen tusschen de negen bij een ruimtekromme voorkomende PLÜCKER'sche grootheden in twee drietallen afgeleid uit de beschouwing van twee vlakke krommen, waarvan de eerste de centrale projectie is van de gegeven

ruimtekromme C uit een willekeurig punt O op een willekeurig vlak α, terwijl de tweede de doorsnee vormt van een willekeurig vlak α met het ontwikkelbaar oppervlak der raaklijnen aan de kromme C. Duiden we achtereenvolgens graad, rang, klasse der kromme C door n, r, m aan en stellen (a, b), (g, h), (x, y) op gebruikelijke wijs de drie paren dualistisch verwante grootheden voor en wel b het aantal stationaire punten, h het aantal schijnbare dubbelpunten, x de graad der dubbelkromme van het ontwikkelbaar oppervlak, dan zijn de met de gewone notatie aangegeven zestallen

$$(n_1, m_1, d_1, t_1, k_1, b_1) \quad , \quad (n_2, m_2, d_2, t_2, k_2, b_2)$$

der grootheden, die de beide vlakke krommen kenmerken, door de vergelijkingen

$$\left.\begin{array}{l} n_1 = n \\ m_1 = r \\ d_1 = h \\ t_1 = y \\ k_1 = b \\ b_1 = m \end{array}\right\} \quad , \quad \left.\begin{array}{l} n_2 = r \\ m_2 = m \\ d_2 = x \\ t_2 = g \\ k_2 = n \\ b_2 = a \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

in de twaalf kenmerkende grootheden van C uitgedrukt en gelden dus, in verbinding met de bekende PLÜCKER'sche formules voor een vlakke kromme, de twee drietallen van betrekkingen:

$$\left.\begin{array}{c} r = n(n-1) - 2h - 3b \\ n = r(r-1) - 2y - 3m \\ m - b = 3(r-n) \end{array}\right\} \quad , \quad \left.\begin{array}{c} m = r(r-1) - 2x - 3n \\ r = m(m-1) - 2g - 3a \\ a - n = 3(m-r) \end{array}\right\} \quad . \ (2)$$

Vervangt men nu de groothedenrij b, n, r, m, a door r_0, r_1, r_2, r_3, r_4 en laat men d_1, t_1 en d_2, t_2 voor h, y en x, g in de plaats treden, dan gaan de vergelijkingen (1) over in

$$\left.\begin{array}{l} n_i = r_i \\ m_i = r_{i+1} \\ k_i = r_{i-1} \\ b_i = r_{i+2} \end{array}\right\} , \ (i = 1, 2) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1')$$

en identiteiten, terwijl de twee drietallen vergelijkingen (2) zich vereenigen tot

$$\left.\begin{array}{l} r_{i+1} = r_i(r_i - 1) - 2\,d_i - 3\,r_{i-1} \\ r_i = r_{i+1}(r_{i+1} - 1) - 2\,t_i - 3\,r_{i+2} \\ r_{i+2} - r_{i-1} = 3\,(r_{i+1} - r_i) \end{array}\right\} , \ (i = 1, 2) \quad . \quad . \quad (2')$$

.

Welnu, deze vergelijkingen gaan over in die voor het algemeene geval, zoodra men de toevoeging ($i = 1, 2$) vervangt door ($i = 1, 2, \ldots, n-1$).

3. We gaan nu over tot het algemeene geval eener kromme C_n van den graad n', die wel in een R_n doch niet in een R_{n-1} ligt, en herinneren er aan, hoe we hier de $3(n-1)$ betrekkingen tusschen de $3n$ kenmerkende grootheden bepalen. Neemt men in R_n twee elkaar kruisende ruimten R_p, R_{n-p-1} aan en projecteert C_n uit R_{n-p-1} op R_p, dan is de projectie een kromme C_p. Denken we dit proces uitgevoerd voor $p = 2, 3, \ldots, n-1$, zoo verkrijgt men — de kromme C_n meegeteld — een reeks van $n-1$ krommen $C_2, C_3, \ldots, C_{n-1}, C_n$. Is nu verder $\overset{(p)}{C_2}$ — wederom voor $p = 2, 3, \ldots, n-1$ — de doorsnee van de meetkundige plaats der ruimten R_{p-1} door p achtereenvolgende punten der kromme C_{p+1} met een vlak gelegen in de ruimte R_{p+1} dier kromme, dan verkrijgt men, — als de boven reeds gevonden vlakke kromme C_2 door $\overset{(1)}{C_2}$ voorgesteld wordt —, $n-1$ vlakke krommen $\overset{(1)}{C_2}, \overset{(2)}{C_2}, \ldots \overset{(n-1)}{C_2}$ en deze leveren $n-1$ drietallen van betrekkingen. Stellen de zestallen $(n_i, m_i, d_i, t_i, k_i, b_i)$, ($i = 1, 2, \ldots, n-1$) de kenmerkende getallen dier vlakke krommen voor, dan gelden de $3(n-1)$ vergelijkingen

$$\left.\begin{aligned} m_i &= n_i\,(n_i-1) - 2d_i - 3k_i \\ n_i &= m_i\,(m_i-1) - 2\,t_i - 3b_i \\ b_i - k_i &= 3\,(m_i - n_i) \end{aligned}\right\}, \quad (i = 1, 2, \ldots, n-1).$$

Door nu weer de reeks der $n+2$ grootheden

b	n'	$r^{(1)}, r^{(2)}, \ldots, r^{(n-2)}$	m	a
aantal stationaire punten,	graad,	$n-2$ rangtallen,	klasse,	aantal stationaire ruimten R_{n-1}

van C_n voor te stellen door $r_0, r_1, \ldots, r_n, r_{n+1}$ vinden we de van ($i = 1, 2$) op ($i = 1, 2, \ldots, n-1$) uitgebreide vergelijkingen ($1'$) en deze doen dan bovenstaande $3(n-1)$ vergelijkingen in de eveneens van ($i = 1, 2$) op ($i = 1, 2, \ldots, n-1$) uitgebreide vergelijkingen ($2'$) overgaan.

4. Volgens onze notatie nu bestaat het stelsel der $3n$ PLÜCKER'sche getallen van C_n uit drie groepen: een groep van $n+2$ grootheden r (rangtallen), een groep van $n-1$ grootheden d (dubbelpuntstallen), een groep van $n-1$ grootheden t (dubbeltangentiaaltallen). We wijzen thans aan, wat de juiste beteekenis is van die grootheden.

Rangtallen. We beschouwen afzonderlijk r_0, r_p, r_{n-1}.

Onder r_0 is het aantal stationaire punten van C_n te verstaan, d. i. het aantal der punten, waardoor $n+1$ opvolgende ruimten R_{n-1} door n opvolgende punten der kromme gaan.

Voor $p=1, 2, \ldots, n$ wijst r_p aan, hoeveel ruimten R_{p-1} door p opvolgende punten van C_n een willekeurig aangenomen ruimte R_{n-p} snijden; van deze getallen is r_1 de graad, r_n de klasse van C_n.

Met r_{n+1} wordt het aantal der stationaire ruimten R_{n-1} van C_n, d. i. het aantal ruimten R_{n-1} door $n+1$ opvolgende punten van C_n, aangewezen.

Dubbelpuntstallen. De grootheid d_p is het aantal dubbelpunten der doorsnee C_2 van de meetkundige plaats der ruimten R_{p-1} door p opvolgende punten van C_{p+1} met een in de ruimte R_{p+1} dier kromme gelegen vlak. Door van de projectie C_{p+1} tot de gegeven kromme C_n terug te keeren vindt men dus het volgende. Projecteert men het enkelvoudig oneindig aantal der ruimten R_{p-1} door p opvolgende punten van C_n uit een willekeurig aangenomen ruimte R_{n-p-2}, dan verkrijgt men een enkelvoudig oneindig aantal ruimten R_{n-2} en dus een tweevoudig oneindig aantal doorsneden R_{n-4} van twee niet op elkaar volgende ruimten R_{n-2}. De meetkundige plaats dier ruimten R_{n-4} is een gebogen ruimte met $n-2$ afmetingen, die door een vlak in een zeker aantal punten gesneden wordt. Dit aantal punten, tevens de graad dezer gebogen ruimte, is d_p.

Dubbeltangentiaaltallen. De grootheid t_p is het aantal dubbelraaklijnen van $\overset{(p)}{C_2}$. Door weer van C_{p+1} tot C_n op te klimmen vindt men dus het volgende. Projecteert men het enkelvoudig oneindig aantal der ruimten R_p door $p+1$ opvolgende punten van C_n uit een willekeurig aangenomen ruimte R_{n-p-2}, dan verkrijgt men een enkelvoudig oneindig aantal ruimten R_{n-1}, die een gebogen ruimte van $n-1$ afmetingen omhullen. Het aantal dubbelraaklijnen eener willekeurige vlakke doorsnee dezer omhullende is t_p.

Overigens ziet men gemakkelijk in, dat de getallen d_p en t_{n-p} op in de ruimte R_n dualistisch tegengestelde grootheden slaan.

5. Door de eenvoudige gedaante der PLÜCKER'sche formules zijn we thans in staat duidelijker te doen inzien, dat werkelijk alle krommen $\overset{(p)}{C_2}$ naar behooren van hetzelfde geslacht zijn. We bewijzen daartoe de gelijkheid der geslachten g_i en g_{i+1} van $\overset{(i)}{C_2}$ en $\overset{(i+1)}{C_2}$.

We hebben, volgens de op C_n uitgebreide betrekkingen 1'),

$$2g_i = (n_i-1)(n_i-2) - 2(d_i+k_i) = (r_i-1)(r_i-2) - 2(d_i+r_{i-1})$$

en dus

$$2(g_{i+1}-g_i)=(r_{i+1}^2-r_i^2)-2(d_{i+1}-d_i)-3(r_{i+1}-r_i)-2(r_i-r_{i-1})\,..(3).$$

Verder geeft de eerste der drie vergelijkingen (2′) voor i en $i+1$ door aftrekking

$$r_{i+2}-r_{i+1}=(r_{i+1}^2-r_i^2)-2(d_{i+1}-d_i)-(r_{i+1}-r_i)-3(r_i-r_{i-1})\,.(4)$$

Dus geeft vermindering van (3) met (4)

$$\begin{aligned}2(g_{i+1}-g_i)&=(r_{i+2}-r_{i+1})-2(r_{i+1}-r_i)+(r_i-r_{i-1})\\&=(r_{i+2}-r_{i-1})-3(r_{i+1}-r_i)\end{aligned}$$

en van deze vergelijking verdwijnt het tweede lid ten gevolge van de derde der vergelijkingen (2′).

In het voorbijgaan zij opgemerkt, dat de rangtallen $r_0, r_1, r_2, .. r_{n+1}$ van C_n de eerste termen vormen van een wederkeerige reeks met de derde der vergelijkingen (2′) tot betrekkingsvergelijking en dus — voor x als veranderlijke — met $(1-x)^3$ als noemer der voortbrengende breuk.

Ten einde de voorstelling zoo eenvoudig mogelijk te houden is hier ondersteld, dat de kromme C_n alle hoogere bijzonderheden mist. Omtrent den invloed van deze laatsten verwijzen wij naar VERONESE's aangehaalde verhandeling.

De hier gegeven PLÜCKER'sche formules zullen elders worden toegepast op het geval der kromme C_n van den graad 2^{n-1}, die in R_n de doorsnee vormt van $n-1$ kwadratische ruimten Q_n^2.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt eene tweede mededeeling aan van Dr. W. A. VERSLUYS: *„De singulariteiten eener vlakke algemeene kromme, die de lijn op oneindig σ maal raakt en ε keer door ieder der imaginaire cirkelpunten op oneindig gaat."*

In verhandeling 5 der K. A. v. W. te Amsterdam, Deel VIII heb ik afgeleid eenige formules, die uitdrukken de singulariteiten van 't ontwikkelbaar focaalvlak en der focaalkromme in functie van de singulariteiten eener vlakke kromme, die geen bijzonderen stand inneemt.

Op een dergelijke wijze is het mogelijk de volgende formules af te leiden, die uitdrukken de singulariteiten van 't ontwikkelbaar focaalvlak en der focaalkromme eener vlakke kromme, die de lijn op oneindig σ keer raakt, en ε keer door ieder der imaginaire cirkelpunten op opeindig gaat.

Zij de vlakke kromme van den graad μ, van de klasse ν en

zij ι het aantal harer buigpunten. Dan zijn de singulariteiten der evolute of der keerkromme van haar ontwikkelbaar focaalvlak, de volgende:

rang, $r = 2(\mu + \nu - 2\varepsilon - \sigma)$
klasse, $m = 2\nu$
aantal stationnaire vlakken, $\alpha = 2\iota$
dubbel osculatievlakken, $G = \nu^2 - \nu - \mu - 3\iota + 3\sigma^2 + 2\varepsilon - \sigma$.
stationnaire raaklijnen, $v = 0$
dubbelpunten, $H = 3(\mu - \nu) + \iota$
dubbelraaklijnen, $\omega = 0$
graad, $n = 2(3\mu + \iota - 6\varepsilon - 3\sigma)$
stationnaire punten, $\beta = 2(6\mu - 2\nu + 3\iota - 12\varepsilon - 6\sigma)$
stationnaire punten niet op oneindig en niet in 't vlak der kromme
$\beta' = 2(5\mu - 3\nu + 3\iota - 8\varepsilon - 3\sigma)$
graad der knoopkromme, $x = 2(\mu + \nu)^2 - 10\mu - 2\nu - 3\iota - 8\mu\varepsilon - 4\mu\sigma - 8\nu\varepsilon - 4\nu\sigma + 8\varepsilon^2 + 8\varepsilon\sigma + 2\sigma^2 + 20\varepsilon + 10\sigma$.

De voornaamste singulariteiten der focaalkromme zijn:

graad, $n = 2\mu^2 + 4\mu\nu + \nu^2 - 11\mu - \nu - 3\iota - 8\mu\varepsilon - 4\mu\sigma - 8\nu\varepsilon - 2\nu\sigma + 8\varepsilon^2 + 8\varepsilon\sigma + \sigma^2 + 20\varepsilon + 9\sigma$
rang, $r = 4\mu\nu + \nu^2 - 4\mu - 4\nu - 8\nu\varepsilon - 2\nu\sigma - 3\sigma^2 + 8\varepsilon + 5\sigma$
aantal stationnaire raaklijnen, $v = 0$
klasse, $m = 6\mu^2 + 6\mu\nu + 4\mu\iota + 2\nu\iota - 36\mu - 12\nu - 18\iota - 24\mu\varepsilon - 6\mu\sigma - 12\nu\varepsilon - 4\nu\sigma - 8\iota\varepsilon - 2\iota\sigma + 24\varepsilon^2 + 12\varepsilon\sigma - 8\sigma^2 + 60\varepsilon + 28\sigma$
aantal stationnaire punten, $\beta = 2(3\mu + \iota)(2\mu + \nu) - 57\mu + 21\nu - 27\iota - 48\mu\varepsilon - 18\mu\sigma - 12\nu\varepsilon - 4\nu\sigma - 8\iota\varepsilon - 2\iota\sigma + 48\varepsilon^2 + 36\varepsilon\sigma + 4\sigma^2 + 36\varepsilon\sigma + 96\varepsilon + 40\sigma$.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt eene mededeeling aan van Dr. W. A. VERSLUYS: „*Over de ligging der drie punten, die een ruimtekromme met haar osculatievlak gemeen heeft.*”

§ 1. Zij d de snijkromme van het osculatievlak V in een punt P der ruimtekromme C, met het ontwikkelbaar regelvlak O, waarvan C de keerkromme is, dan hebben de ruimtekromme C en de snijkromme d in 't punt P slechts 2 punten gemeen of zij hebben in P een contact van de eerste orde.

De kromme C heeft in P drie opeenvolgende punten met het vlak V gemeen. De kromme C ligt op 't oppervlak O, dus moeten de

drie gemeenschappelijke punten liggen op de doorsnede van O met V. Deze doorsnede bestaat uit de kromme d en uit de dubbeltellende gemeenschappelijke raaklijn l in P van C en d. Dat van de drie gemeenschappelijke punten nu slechts twee op d liggen kan als volgt bewezen worden.

§ 2. Nemen wij eerst in plaats van een algemeene kromme een ruimtekubiek C_3. Zij P de oorsprong; daar de eigenschap projectief is kan 't vlak op ∞ zoo gekozen worden, dat de kromme voorgesteld wordt door de vergelijkingen

$$x = t^3,\ y = t^2,\ z = t.$$

Hadden nu in 't punt $t = 0$ de krommen C_3 en d_2 drie gemeenschappelijke punten dan was in den oorsprong ook de kromtestraal der beide krommen dezelfde. Zij R de kromtestraal van C_3 in P en r de kromtestraal van d_2 in P, dan vindt men gemakkelijk:

$$R = \frac{ds^3}{\sqrt{\{A^2 + B^2 + C^2\}}} = \frac{(1 + 4t^2 + 9t^4)^{3/2}}{\sqrt{\{4 + 3bt^2 + 3bt^4\}}}.$$

Dus voor $t = 0$ is $R = \frac{1}{2}$.

Het oppervlak O_4 wordt omhuld door 't vlak

$$x - 3yt + 3zt^2 - t^3 = 0.$$

Dus de kromme d_2 wordt omhuld door de lijn

$$-3y + 3zt - t^2 = 0.$$

De verg. van d_2 is bijgevolg

$$y = \frac{3}{4} z^2,$$

dus is de kromtestraal $r = \frac{2}{3}$. De krommen C_3 en d_2 hebben dus in den oorsprong niet denzelfden kromtestraal dus ook niet drie of meer punten gemeen.

Zij p de orthogonale projectie van C_3 op V ($x = 0$), dan heeft C_3 met p in P drie opeenvolgende punten gemeen, want alle punten, die C_3 met V gemeen heeft moeten liggen op de snijkromme p, van V met den projecteerende cilinder van C_3. De projectie p heeft tot vergelijking

$$y = z^2,$$

en dus ook tot kromtestraal in den oorsprong $R = \frac{1}{2}$, wat ook weer aantoont dat de krommen p en C_3 in den oorsprong drie punten gemeen hebben.

Uit de beide waarden $R = \frac{1}{2}$ en $r = \frac{2}{3}$ volgt, dat de snijkromme d_2, bij P, ligt aan de bolle kant van de projectie p.

§ 3. Dit laatste is ook als volgt in te zien voor iedere willekeurige kromme met behulp der Beschrijvende Meetkunde.

Als men 't osculatievlak V, in een willekeurig punt P der kromme C, aanneemt als verticaal projectievlak en 't normaalvlak der kromme als horizontaal projectievlak, dan is de verticale projectie p'', een kromme, die in een gewoon punt P de as loodrecht snijdt en de horizontale projectie p' is een kromme, die P heeft tot keerpunt met de as als raaklijn. Construeert men nu de vertikale doorgang d'' van O. De verticale doorgangen van de beschrijvende rechten van O liggen op de raaklijnen aan p'' dus alle aan de bolle zijde van p'', terwijl die doorgangen ook gelegen zijn aan dezelfde zijde van de loodlijn op de as in P als waar liggen p'' en p'. De krommen d'' en p'' keeren dus de holle zijde naar denzelfden kant terwijl d'' bij P buiten p'' ligt. De krommen d'' en p'' hebben dus een even aantal punten gemeen.

Hadden dus C en d'' de drie punten van C, die in V liggen, gemeen, dan hadden ook p'' en d'' drie punten bij P gemeen. Volgens het boven bewezene hadden p'' en d'' dus vier punten gemeen. Dat vierde gemeenschappelijke punt van p'' en d'' zou als liggend op d'' ook op O liggen en de projectie zijn van een, daar zoo dicht bij gelegen als men maar wil, punt Q van de kromme C. De projecteerende lijn van Q zou dus bij de grens een raaklijn van O zijn. Dus zou bij P een raaklijn van O loodrecht kunnen staan op 't osculatievlak van O, wat onmogelijk is. Dus hebben C en d'' geen drie punten gemeen.

§ 4. Dat de ruimtekubiek C_3 met de doorgang d_2 geen drie punten gemeen heeft kan nog als volgt synthetisch bewezen worden.

Hadden C_3 en d_2 drie punten bij P gemeen dan hadden ook d_2 en de projectie p_3 van C_3 op V uit een willekeurig punt A, drie opeenvolgende punten gemeen. Deze projectie p_3 is een kubische kromme van de 4[de] klasse. De drie inflexieraaklijnen van p_3 zijn de doorgangen van de drie osculatievlakken door A dus zijn ook raaklijnen van c_2. Daar 't contact van de tweede orde in P voor drie gemeenschappelijke raaklijnen en ieder der drie inflexieraaklijnen van p_3 voor twee gemeenschappelijke raaklijnen moet tellen, zouden twee krommen respectievelijk van de tweede en vierde klasse negen

gemeenschaijpelijke raaklijnen hebben, wat onmogelijk is. De krommen C'_3 en d_2 hebben dus bij P geen drie punten gemeen.

§ 5. Dat ook een algemeene ruimtekromme C niet meer dan twee punten gemeen heeft met de doorsnede d van haar ontwikkelbaar regelvlak O en 't osculaatievlak V volgt uit het boven bewezene voor een ruimtekubiek. Hadden C en d drie punten gemeen dan hadden ook d en de projectie p van C uit een willekeurig punt A op 't vlak V van d, drie punten gemeen. Zij C'_3 een kubische ruimtekromme, die in P met C zes opeenvolgende punten gemeen heeft. V is ook het osculatievlak van C'_3 in P; zij d' de doorgang van 't bij C'_3 behoorende ontwikkelbaar regelvlak O_4 en zij p' de projectie van C_3 op V uit A. De ontwikkelbare regelvlakken O en O_4 hebben vijf opeenvolgende beschrijvenden gemeen dus d en d' hebben minstens drie opeenvolgende punten gemeen, terwijl p en p' zes opeenvolgende punten gemeen hebben. Hadden nn d en p drie opeenvolgende punten bij P gemeen dan was dit ook 't geval met d' en p'. Dit laatste is volgens de vorige § niet waar dus hebben C en d ook geen drie punten gemeen.

§ 6. De stelling kan ook bewezen worden door even als CREMONA (CREMONA—CURTZE; p. 87—90) te beschouwen de snijpunten der keerkromme ν of der knoopkromme ξ met een tweede pooloppervlak $\Delta^2 O$. Eenvoudigheidshalve zal ik deze bewijsvoering eerst toepassen op een kubische ruimtekromme waarna de bewijsvoering voor 't algemeene geval makkelijker te volgen is.

Neem als ontwikkelbaar regelvlak O' het oppervlak bestaande uit een ontwikkelbaar regelvlak O_4 en uit een kegel van den tweeden graad K, met top T en die door de in 't osculatievlak V van P en op O_4 gelegen kegelsnede d_2 gaat. De keerkromme van dit oppervlak van den zesden graad is de keerkromme C_3 van O_4, dus is $\nu = 3$. De knoopkromme ξ bestaat uit d_2 en uit een kromme van den zesden graad s. Deze kromme s snijdt het vlak V of de kegelsnede d_2 zesmaal, waarvan driemaal in de punten waar d_3 ontmoet een beschrijvende lijn van O_4 waarvoor het raakvlak door T gaat, daar deze drie punten raakpunten van dubbelraakvlakken van O' zijn. Bijgevolg heeft s in P drie opeenvolgende punten met d_2 gemeen. Zij $\Delta^2 O'$ het tweede pooloppervlak voor een in V gelegen punt A. De graad van $\Delta^2 O'$ is vier.

In de formule van CREMONA voor $\xi(\varrho - 2)$ behoef ik alleen de eerste en de derde term te behouden daar op 't nu beschouwde oppervlak geen der bijzonderheden optreden, die de andere termen

opleveren, maar moet een term P toevoegen voor het bijzondere punt P, waar nog een derde blad van 't oppervlak O' gaat door een op O_4 gelegen vlakke kromme d_2. Deze bijzonderheid is niet door CREMONA beschouwd en doet zich voor op 't focaal oppervlak van een 't vlak op oneindig rakende vlakke of ruimtekromme.

De formule van CREMONA wordt dus:

$$s(\varrho - 2) = \text{aantal keeren dat } s \text{ ontmoet de contactkromme van } A + 3\lambda + P.$$

De contactkromme van A bestaat uit de beschrijvende rechten van O' waarvan het raakvlak door A gaat. Van deze beschrijvende rechten zijn twee gelegen op den kegel K, deze ontmoeten de kromme s ieder drie maal en twee zijn gelegen op O_4 daar A in 't osculatievlak V ligt; deze laatste ontmoeten s ieder één keer. Dit aantal snijpunten van s met $\Delta^2 O'$ bedraagt dus acht. Volgens CREMONA moeten zij ieder één maal geteld worden dus is de eerste term 8.

De doorsnede van O' met V bestaat uit d_2 en uit de raaklijn in P aan d_2, beide dubbel geteld. De tweede poolkromme van A voor deze kromme of de doorsnede van V met $\Delta^2 O'$, bestaat dus uit een kromme van den vierden graad, die in P tweemaal raakt aan d_2 en dus met d_2 en dus ook met s maar vier punten gemeen heeft. De formule van CREMONA geeft dan:

$$6 \times 4 = 8 + 3 \times \lambda + 4.$$

Bijgevolg: $\lambda = 4$.

De punten λ zijn de punten buiten P waar de keerkromme nog een blad ontmoet. Daar C_3 de kegel K in 't geheel zesmaal ontmoet kan dus C_3 de kegel K in P slechts tweemaal ontmoeten, dus heeft C_3 ook met de op K gelegen kromme d_2 slechts twee punten gemeen.

§ 7. Had men genomen A buiten 't vlak V dan had deze verandering geen invloed gehad op 't aantal punten λ, maar de term voortspruitende uit de contactrechten was met één vermeerderd dus had in dat geval P geteld voor 3.

Door de bovengebruikte methode toe te passen op de knoopkromme d_2, vindt men dat $\Delta^2 O'$ van een willekeurig buiten V gelegen punt A ook d_2 in drie punten ontmoet. De singulariteit P telt voor zes snijpunten van de totale knoopkromme ξ met $\Delta^2 O'$ dus voor evenveel snijpunten als twee punten λ.

Uit de formule van CREMONA voor $\nu(\varrho - 2)$ blijkt dat P telt voor twee snijpunten van de keerkromme C_3 met $\Delta^2 O'$ dus ook voor 2 punten λ. Uit al het voorgaande blijkt, dat de Kegel K die gaat

door d_2 een gewone rakende kegel is en dat het raakpunt P in de beide formules van CREMONA voor twee punten λ telt.

§ 8. Zij nu de kromme C een algemeene ruimtekromme van den graad ν. Zij, O haar ontwikkelbaar regelvlak, de klasse μ, de rang ϱ, de graad van de knoopkromme op O zij ξ. Laat het aantal stationnaire raaklijnen zijn θ en dat der dubbel raaklijnen ω. Zij P een gewoon punt op C, l de raaklijn in P aan C, V het osculatievlak in P en d de kromme waar volgens V het oppervlak O snijdt. Zij c_2 een kegelsnede, die bij P vijf opeenvolgende punten met d gemeen heeft. Zij T de top van een kegel van den tweeden graad K die door c_2 gaat, waarbij T willekeurig is, doch zoo gekozen dat K de kromme C in geen harer bijzondere punten snijdt. Zij s de snijkromme van O met K. De snijkromme, van den graad 2 ϱ, vertoont bijzondere punten: 1° in P; 2° daar waar C of een lijn θ de kegel K snijdt (behalve P), dit zijn keerpunten λ op s; 3° daar waar K ontmoet de kromme ξ of een lijn ω, deze punten zijn op 't oppervlak O' bestaande uit O en K drievoudige punten τ en zijn op s knooppunten.

Bepaalt men nu de snijpunten van s met het tweede pooloppervlak $\Delta^2 O'$ van een in V gelegen punt A, dan moeten volgens CREMONA de keerpunten λ driemaal en de drievoudige punten τ, waar hier maar twee takken van s doorheen gaan, tweemaal tellen. Om te vinden voor hoeveel snijpunten het punt P telt, beschouwe men de eerste poolkromme van de snijkromme van O' met V. Deze snijkromme bestaat uit de rechte l, tweemaal geteld, uit de kromme d en uit de kegelsnede c_2, De eerste poolkromme bestaat dus uit de rechte l en uit een kromme waarvan een tak met c_2 of met d bij P vijf punten gemeen heeft en uit een tak die ook in P aan l raakt en bij P tusschen l en d ligt. De tweede poolkromme vertoont dus bij P twee takken, die aan c_2 eenvoudig raken. De beide takken van s die door P gaan raken in P aan l en daar 't vlak V ook van beide takken het osculatievlak is, hebben beide met V dus ook met c_2 drie punten gemeen. Iedere tak van s door P heeft dus met $\Delta^2 O'$ in P maar vier punten gemeen, zoodat het punt P voor acht snijpunten telt.

Behalve in deze bijzondere punten van s ontmoet $\Delta^2 O'$ de kromme s ook nog in de gewone punten waar s ontmoet de contactkromme van raakvlakken uit A. Deze punten tellen volgens CREMONA ieder één keer. De contact kromme bestaat uit twee beschrijvende rechten van K, die ieder de kromme s ϱ maal ontmoeten en uit $(\mu - 1)$ beschrijvende rechten van O, daar A in 't osculatievlak V ligt.

Deze laatste beschrijvende rechten ontmoeten s ieder tweemaal zoodat men komt ter bepaling van λ tot de formule:

$$2\varrho^2 = 3\lambda + 4\xi + 4\omega + 8 + 2\varrho + 2(\mu - 1),$$
$$3\lambda = 2\{\varrho^2 - \varrho - \mu - 2\xi - 2\omega - 3\}.$$

Daar nu volgens een der formules van CAYLEY-PLÜCKER

$$\varrho^2 - \varrho - \mu - 2\xi - 2\omega = 3(\nu + \theta),$$

zoo is

$$\lambda = 2\nu + 2\theta - 2.$$

De kromme C ontmoet dus den kegel K buiten P nog $2\nu - 2$ keer, dus telt P voor twee snijpunten. De kromme C ontmoet dus ook de op K gelegen kegelsnede c_2 slechts twee keer en bijgevolg de kromme d die met c_2 bij P vijf punten gemeen heeft, ook slechts twee keer.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens den Heer J. J. VAN LAAR een mededeeling aan: „*Over de gedaante van smeltlijnen bij binaire mengsels, wanneer de mengwarmte in de beide phasen zeer gering of* $=0$ *is.*" (3[de] mededeeling). (Met één plaat).

I. Tegenover het *ideale* geval, dat de *mengwarmte* in de *vloeibare* phase $= 0$, terwijl die in de *vaste* phase $= \infty$ is (dus $\alpha = 0$, $\alpha' = \infty$) — zoodat de *vaste* phase uit slechts één komponent bestaat — staat een ander evenzeer *ideaal* geval, n.l. dat de mengwarmte in de *beide* phasen $= 0$ is, of kan verwaarloosd worden (dus $\alpha = 0, \alpha' = 0$). De vaste phase bestaat dan uit de beide komponenten in een verhouding, welke met die in de vloeibare phase in vergelijking komt.

Is het eerstgenoemde ideale geval dat van de stolprocessen, waarbij *geen* vaste oplossingen (of mengkristallen) worden gevormd, het tweede kan gevoegelijk het ideale geval der *mengkristallen* worden genoemd.

Het beschouwen van zulke ideale gevallen heeft altijd het voordeel — afgescheiden van de vereenvoudigingen in beschouwingen en berekeningen — dat die gevallen als *norm* kunnen worden aangenomen, waarvan alle andere gevallen als min of meer grootere afwijkingen zijn te beschouwen.

In ons geval biedt de beschouwing van het grensgeval $\alpha = 0$, $\alpha' = 0$ nog een ander voordeel aan, n.l. dat veel van wat in het volgende zal worden afgeleid, met eenige restrictie kan worden overgebracht op de *kooklijnen* bij *ideale* vloeibare en gasvormige phasen. Immers de thermodynamische evenwichtsbetrekkingen komen geheel overeen, wanneer het kenmerkende van het verschil tusschen

de beide soorten van evenwicht, n.l. de grootte van de onderlinge beïnvloeding der beide komponenten in elk der phasen, is weggevallen. Verschil bestaat er alleen in zoover, dat bij de smeltprocessen de zuivere smeltwarmte onafhankelijk van de temperatuur kan worden beschouwd, terwijl bij de kookprocessen de verdampingswarmte met toenemende temperatuur zal afnemen. Alleen in gevallen, waarin de kookpunten der beide komponenten niet te veel verschillen, zullen dus de volgende beschouwingen op kooklijnen van zulke vloeistoffen, waar $\alpha = 0$ kan gesteld worden, kunnen worden overgebracht, terwijl dit bij grooter verschil der kookpunten niet meer geoorloofd is.

II. De grondvergelijkingen (2) mijner *eerste* mededeeling[1]) worden thans $\left(\beta = \frac{\alpha}{q_1} = 0,\ \beta' = \frac{\alpha'}{q_1} = 0\right)$ eenvoudig:

$$T = \frac{T_1}{1 + \frac{RT_1}{q_1} \log \frac{1-x'}{1-x}} = \frac{T_2}{1 + \frac{RT_2}{q_2} \log \frac{x'}{x}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Het is nu mogelijk x' te elimineeren en x expliciet in T uit te drukken, en evenzoo na eliminatie van x de grootheid x' expliciet in T uit te drukken. Men vindt in de eerste plaats:

$$\frac{1-x'}{1-x} = e^{\frac{q_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad ; \quad \frac{x'}{x} = e^{-\frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T}\right)}, \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

zoodat men, wanneer ter bekorting wordt gesteld:

$$\frac{q_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) = \lambda_1 \quad ; \quad \frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T}\right) = \lambda_2, \quad . \quad . \quad (3)$$

tengevolge van $(1-x') + x' = 1$ de betrekking heeft:

$$(1-x)\, e^{\lambda_1} + x e^{-\lambda_2} = 1.$$

Evenzoo zal men vinden:

$$(1-x')\, e^{-\lambda_1} + x' e^{\lambda_2} = 1.$$

Hier uit lost men op:

$$x = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_2}} \quad ; \quad x' = \frac{e^{-\lambda_1} - 1}{e^{-\lambda_1} - e^{\lambda_2}},$$

of, in een voor de berekening gemakkelijker vorm:

$$x' = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} - 1} \quad ; \quad x = x' e^{\lambda_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

---

[1]) Deze Verslagen, 27 Juni 1903, bl. 171.

Uit deze uitdrukkingen, of ook uit vergelijking (4) der eerste mededeeling (waarin thans $w_1 = q_1$ en $w_2 = q_2$ is) vindt men nu gemakkelijk:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{RT^2}{(1-x')q_1 + x'q_2} \cdot \frac{x-x'}{x(1-x)} \; ; \; \frac{dT}{dx'} = -\frac{RT^2}{(1-x)q_1 + xq_2} \cdot \frac{x-x'}{x'(1-x')}.$$

Voor het *aanvangsverloop* der smeltlijn volgt hieruit ($T = T_1$):

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{RT_1^2}{q_1}\left(1 - \left(\frac{x'}{x}\right)_0\right) \; ; \; \left(\frac{dT}{dx'}\right)_0 = -\frac{RT_1^2}{q_1}\left(\left(\frac{x}{x'}\right)_0 - 1\right),$$

of in verband met (2):

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{RT_1^2}{q_1}\left((1 - e^{-\theta_2}\right) \; ; \; \left(\frac{dT}{dx'}\right)_0 = -\frac{RT_1^2}{q_1}(e^{\theta_2} - 1), \quad . \; . \; (5)$$

wanneer

$$\frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \theta_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (6)$$

wordt gesteld.

Het *eindverloop* (bij de laagste temperatuur T_2) vindt men door letterverwisseling, alzoo, nog $1 - x = y$ en $1 - x' = y'$ stellende:

$$\left(\frac{dT}{dy}\right)_0 = -\frac{RT_2^2}{q_2}\left(1 - \left(\frac{y'}{y}\right)_0\right) \; ; \; \left(\frac{dT}{dy'}\right)_0 = -\frac{RT_2^2}{q_2}\left(\left(\frac{y}{y'}\right)_0 - 1\right),$$

d. w. z. met inachtneming van (2):

$$\left(\frac{dT}{dy}\right)_0 = \frac{RT_2^2}{q_2}(e^{\theta_1} - 1) \; ; \; \left(\frac{dT}{dy'}\right)_0 = \frac{RT_2^2}{q_2}(1 - e^{-\theta_1}), \; . \; . \; . \; . \; (5a)$$

wanneer

$$\frac{q_1}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \theta_1 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (6a)$$

wordt gesteld.

Daar θ_1 en θ_2 beide *positieve* grootheden zijn (T_2 is altijd kleiner dan T_1), zoo zullen e^{θ_1} en e^{θ_2} altijd > 1, $e^{-\theta_1}$ en $e^{-\theta_2}$ altijd < 1 zijn. Daaruit volgt dus dat de grootheden $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ en $\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0$ steeds *negatief* zullen zijn, de grootheden $\left(\frac{dT}{dy}\right)_0$ en $\left(\frac{dT}{dy'}\right)_0$ steeds *positief*. Immers de smeltwarmten q_1 en q_2 kunnen nooit negatief worden.

De smeltlijn begint dus in het ideale geval $\alpha = 0$, $\alpha' = 0$ bij de *hoogste* temperatuur altijd te *dalen*, bij de *laagste* temperatuur te *stijgen*, zoodat in dit geval een minimum buitengesloten is. Dit blijkt ook hieruit, dat de voorwaarde voor een minimum is $\beta' > \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

(l. c. bl. 186), zoodat bij $\beta' = 0$ dit nooit kan voorkomen, en de smeltlijn alzoo geleidelijk van T_1 naar T_2 zal afdalen.

Dat een maximum bij *normale* komponenten in *geen* geval kan voorkomen, welke waarde ook a of a' heeft, — mits a' grooter dan a blijft — is reeds in onze eerste mededeeling (l.c. bl. 174—175) aangetoond.

De vergelijkingen (5) en (5a) geven tot de volgende discussie aanleiding.

In het grensgeval $q_1 = 0$ (q_2 eindig) zal $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\infty$, $\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0 = -\infty$, $\left(\frac{dT}{dy}\right)_0 = 0$, $\left(\frac{dT}{dy'}\right)_0 = 0$ worden, zoodat de beide smeltlijnen dan tot het type A (fig.1) zullen naderen.

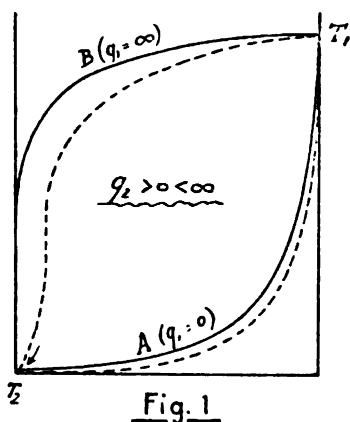


Fig. 1

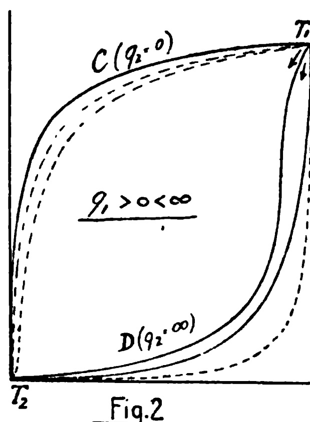


Fig. 2

Bij $q_1 = \infty$ zullen $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ en $\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0$ tot 0 naderen, $\left(\frac{dT}{dy}\right)_0$ tot ∞ (van wege den term e^{q_1}), maar $\left(\frac{dT}{dy'}\right)_0$ tot een *limietwaarde*, nl. $\frac{RT_2^2}{q_2}$, daar e^{-q_1} tot 0 convergeert. Dit geeft het grenstype B (fig.1).

Wanneer $q_2 = 0$ is (q_1 eindig), zullen $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ en $\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0 = 0$ zijn; $\left(\frac{dT}{dy}\right)_0$ en $\left(\frac{dT}{dy'}\right)_0 = \infty$. De smeltlijnen naderen dan tot het type C (fig.2).

Is echter $q_2 = \infty$, dan wordt $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{RT_1^2}{q_1}$, $\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0 = -\infty$, terwijl $\left(\frac{dT}{dy}\right)_0$ en $\left(\frac{dT}{dy'}\right)_0$ beide tot 0 naderen. Thans nadert dus $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ tot een grenswaarde, daar nu e^{-q_2} tot 0 convergeert. Hierdoor ontstaat het grenstype D (fig.2).

Wij zullen dadelijk zien, dat naarmate q_1 grooter of kleiner is, het eindverloop bij $T=f(x')$ in het geval C, en het aanvangsverloop bij $T=f(x)$ in het geval D, wat kromming betreft, verschillend kan zijn.

Alle andere gevallen liggen nu tusschen deze uitersten in, maar het verloop kan toch nog zeer verschillend zijn, als men op *concaviteit* of *convexiteit* let. Om echter hierover te kunnen oordeelen, moeten wij de *tweede* differentiaalquotienten opschrijven.

III. Wij vonden daarvoor in onze *tweede* mededeeling [1]) bij $T=T_1$, wanneer a en $a'=0$:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx}\right)_0\left[(q_1-4T_1)-\left(\frac{x'}{x}\right)_0\left\{(q_1-4T_1)-2(q_1-q_2)\right\}\right]\\ \left(\frac{d^2T}{dx'^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0\left[(q_1+4T_1)-\left(\frac{x}{x'}\right)_0\left\{(q_1+4T_1)-2(q_1-q_2)\right\}\right]\end{aligned}\right\}, \quad (7)$$

waarin $\left(\frac{x'}{x}\right)_0$ volgens (2) en (6) $=e^{-\theta_2}$. Voor de overeenkomstige uitdrukkingen bij T_2 vinden wij door dezelfde verwisselingen als bij $\frac{dT}{dx}$ (zie boven):

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{d^2T}{dy^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_2}\left(\frac{dT}{dy}\right)_0\left[(q_2-4T_2)-\left(\frac{y'}{y}\right)_0\left\{(q_2-4T_2)+2(q_1-q_2)\right\}\right]\\ \left(\frac{d^2T}{dy'^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_2}\left(\frac{dT}{dy'}\right)_0\left[(q_2+4T_2)-\left(\frac{y}{y'}\right)_0\left\{(q_2+4T_2)+2(q_1-q_2)\right\}\right]\end{aligned}\right\}, \quad (7a)$$

waarin $\left(\frac{y'}{y}\right)_0$ volgens (2) en (6a) $=e^{\theta_1}$.

Dat deze uitdrukkingen aanleiding kunnen geven tot het voorkomen van een *buigpunt* in de smeltlijn, dus zelfs bij $a'=0$, heb ik reeds in mijn 2e mededeeling bewezen (l. c. bl. 505—507).

Bij een *concaaf begin* (d. w. z. naar de X-as toe) is steeds $\frac{d^2T}{dx^2}$ negatief $\left(\frac{dT}{dx}\right.$ wordt nl. grooter negatief$\left.\right)$. Derhalve $\frac{d^2T}{dx^2}:\frac{dT}{dx}$ *positief*. Daarentegen zal dit quotient *negatief* zijn bij een *convex begin*. Evenzoo bij $T=f(x')$.

Bij een *concaaf einde* zal $\frac{d^2T}{dy^2}$ wederom negatief zijn $\left(\frac{dT}{dy}\right.$ wordt

[1]) Deze Verslagen, 31 Oct. 1903, bl. 505.

kleiner positief), dus $\frac{d^2T}{dy^2} : \frac{dT}{dy}$ *negatief*. Bij een *convex einde* zal deze grootheid *positief* zijn. Wij hebben dus de volgende overgangsvoorwaarden.

$$\left.\begin{array}{llll} \text{I} & \text{Voor } T=f(x) \begin{array}{c}\text{concaaf}\\ \text{convex}\end{array} & \Big\}\text{begin} & 2(q_1-q_2)+(q_1-4T_1)(e^{\theta_2}-1) \gtrless 0 \\ \text{II} & \text{Voor } T=f(x) \begin{array}{c}\text{concaaf}\\ \text{convex}\end{array} & \Big\}\text{einde} & -2(q_1-q_2)-(q_2-4T_2)(1-e^{-\theta_1}) \lessgtr 0 \\ \text{III} & \text{Voor } T=f(x') \begin{array}{c}\text{concaaf}\\ \text{convex}\end{array} & \Big\}\text{begin} & 2(q_1-q_2)-(q_1+4T_1)(1-e^{-\theta_2}) \gtrless 0 \\ \text{IV} & \text{Voor } T=f(x') \begin{array}{c}\text{concaaf}\\ \text{convex}\end{array} & \Big\}\text{einde} & -2(q_1-q_2)+(q_2+4T_2)(e^{\theta_1}-1) \lessgtr 0 \end{array}\right\},$$

of in anderen vorm:

$$\left.\begin{array}{ll|ll} \text{I} & q_1 \gtrless 4T_1+\frac{2(q_2-4T_1)}{1+e^{\theta_2}} & \text{III} & q_1 \gtrless -4T_1+\frac{2(q_2+4T_1)}{1+e^{-\theta_2}} \\ \text{II} & q_2 \lessgtr 4T_2+\frac{2(q_1-4T_2)}{1+e^{-\theta_1}} & \text{IV} & q_2 \lessgtr -4T_2+\frac{2(q_1+4T_2)}{1+e^{\theta_1}} \end{array}\right\} \quad . \quad (8)$$

In fig.3 (zie de plaat) zijn de verschillende gebieden met hunne begrenzingen, welke hierdoor ontstaan, in beeld gebracht. De figuur geldt voor $T_2 = \frac{1}{2} T_1$, terwijl de waarden van q_1 en q_2 in veelvouden van T_1 zijn uitgedrukt.

Onderwerpen wij de begrenzingscurven aan een nadere beschouwing.

a. De curve I, nl.

$$q_1 = 4T_1 + \frac{2(q_2-4T_1)}{1+e^{\theta_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8')$$

Volgens (8) zullen alle lijnen $T=f(x)$ met een *concaaf begin boven* deze lijn liggen, met een *convex* begin daar *beneden*. Immers q_1 moet dan resp. grooter of kleiner dan de door het tweede lid gegeven waarde zijn.

De kromme zal voor $q_2 = 0$, waarbij $e^{\theta_2} = 1$ is, ook $q_1 = 0$ geven. De *aanvangsrichting* is gegeven door $q_1 = q_2$ (45°). Verder is voor $q_2 = 4T_1$ blijkbaar ook $q_1 = 4T_1$, en zal voor $q_2 = \infty$, daar e^{θ_2} dan $= \infty$ wordt, wederom $q_1 = 4T_1$ zijn. De curve I zal dus voor grootere waarden van q_2 tamelijk snel *asymptotisch* aan de rechte $q_1 = 4T_1$ loopen, en ergens voorbij $q_2 = 4T_1$ een *maximum*

vertoonen. (M_1 in fig.3). Dit maximum is gegeven door $\left(\frac{dq_1}{dq_2}=0\right)$:

$$(1+e^{\theta_2})-(q_2-4T_1)\frac{1}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)e^{\theta_2}=0,$$

daar volgens (6) $\theta_2=\frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$ is. Wij hebben dus ook:

$$(1+e^{-\theta_2})-\frac{\theta_2}{q_2}(q_2-4T_1)=0,$$

of
$$\theta_2-e^{-\theta_2}=1+4T_1\frac{\theta_2}{q_2},$$

of ($R=2$)
$$\theta_2-e^{-\theta_2}=2\frac{T_1}{T_2}-1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8a)$$

Hieruit kan θ_2 benaderd worden, dus ook q_2, en vindt men verder q_1 uit (8^l). Daar $q_2-4T_1=\frac{q_2}{\theta_2}(1+e^{-\theta_2})$, zoo wordt:

$$q_1=4T_1+2\frac{q_2}{\theta_2}e^{-\theta_2}=4T_1+2\frac{q_2}{\theta_2}\left(\theta_2-1-4T_1\frac{\theta_2}{q_2}\right),$$

derhalve
$$q_1=2q_2-4T_1-2\frac{q_2}{\theta_2},$$

of
$$q_1=2q_2-4\frac{T_1^2}{T_1-T_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8b)$$

Nu geldt fig.3 voor $T_1={}^1/_2\,T_2$, dus wordt (8a):

$$\theta_2-e^{-\theta_2}=3,$$

gevende $\theta_2=3{,}05$. Derhalve is $q_2=2\,\theta_2 T_1=\underline{6{,}10\ T_1}$. Verder is dan volgens (8b) $q_1=2q_2-8T_1=\underline{4{,}20\ T_1}$.

Van de curve I (verg. 8^l) heb ik met $T_1={}^1/_2T_2$, zoodat $\theta_2=\frac{q_2}{2T_1}$ wordt, de volgende punten bepaald.

q_2	e^{θ_2}	q_1	q_2	e^{θ_2}	q_1
$q_2=1\ T_1$	$e^{\theta_2}=1{,}65$	$q_1=1{,}73\ T_1$	$q_2=7\ T_1$	$e^{\theta_2}=33{,}1$	$q_1=4{,}17^5\ T_1$
2 ,,	2,72	2,92 ,,	8 ,,	54,6	$4{,}14^5$,,
3 ,,	4,48	3,63 ,,	10 ,,	148	4,08 ,,
5 ,,	12,2	4,15 ,,	15 ,,	1810	4,01 ,,
6 ,,	20,1	4,19 ,,	20 ,,	22000	4,00 ,,

Inderdaad ligt dus het maximum even voorbij $q_2=6T_1$. (Boven zagen wij reeds, dat voor $q_2=4T_1$ ook $q_1=4T_1$ is).

b. De curve II, n.l.

$$q_2 = 4T_2 + \frac{2(q_1 - 4T_2)}{1 + e^{-\theta_1}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8^{II})$$

Deze curve scheidt de lijnen $T = f(x)$ met *concaaf eindè* (*links* van deze kromme, omdat dan q_2 kleiner is dan het tweede lid) van die met een *convex* uiteinde (*rechts* van de kromme, waar q_2 grooter is).

Voor $q_1 = 0$ is ook $q_2 = 0$, daar dan ook $\theta_1 = 0$ is (*aanvangsrichting* wederom $q_1 = q_2$ (45°)); voor $q_1 = 4T_2$ is ook $q_2 = 4T_2$ en voor $q_1 = \infty$ zal q_2 naderen tot $2q_1 - 4T_2$ omdat $e^{-\theta_1}$ dan tot 0 nadert. De *grensrichting* der curve II is dus gegeven door $q_2 = 2q_1$, of $q_1 = \frac{1}{2}q_2$ (26°,5).

Zij zal I noodzakelijk snijden. Wanneer $T_2 = \frac{1}{2}T_1$ is, ligt dit snijpunt S_1 even links van het maximum M_1. Men vindt het door combinatie van

$$q_1 = 4T_1 + \frac{2(q_2 - 4T_1)}{1 + e^{q_2/2T_1}} \quad \text{en} \quad q_2 = 2T_1 + \frac{2(q_1 - 2T_1)}{1 + e^{-q_1/2T_1}}.$$

Door benadering wordt gevonden $q_2 = 5{,}90T_1$, $q_1 = 4{,}19T_1$.

De verdere berekening leidt tot het volgende overzicht.

$q_1 = 1\,T_1$	$e^{-\theta_1} = 0{,}61$	$q_2 = 0{,}76\,T_1$	$q_1 = 8\,T_1$	$e^{-\theta_1} = 0{,}02$	$q_2 = 13{,}8\,T_1$
3 „	0,22	3,64 „	10 „	0,01	17,9 „
4 „	0,13⁵	5,52 „	15 „	0,00	28,0 „
5 „	0,08	7,56 „	20 „	0,00	38,0 „
6 „	0,05	9,62 „			

Voor $q_1 = 2T_1$ ($= 4T_2$) is ook $q_2 = 2T_1$ (zie boven).

c. De curve III, d.w.z.

$$q_1 = -4T_1 + \frac{2(q_2 + 4T_1)}{1 + e^{-\theta_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8^{III})$$

Voor waarden van q_1 grooter dan het tweede lid is het *begin* van $T = f(x)$ *concaaf*; deze lijnen liggen dus *boven* de kromme. Evenzoo liggen alle lijnen $T = f(x)$ met *convex* begin *beneden* deze curve.

Wederom is $q_1 = 0$, wanneer $q_2 = 0$ is. (*aanvangsrichting* $q_1 = q_2$ (45°)). Wanneer q_2 tot ∞ nadert, nadert q_1 tot $2q_2 + 4T_1$, dus wordt de *grensrichting* $q_1 = 2q_2$ (63°,5). Deze lijn ligt geheel *buiten* de beide eersten, en wel links daarvan.

Ziehier eenige punten van de kromme III.

$q_2 = 1\ T_1$	$e^{-\theta_2} = 0{,}61$	$q_1 = 2{,}20\ T_1$	$q_2 = 8\ T_1$	$e^{-\theta_2} = 0{,}02$	$q_1 = 19{,}6\ T_1$
2 ,,	0,37	4,78 ,,	10 ,,	0,01	23,8 ,,
4 ,,	$0{,}13^5$	10,1 ,,	15 ,,	0,00	34,0 ,,
6 ,,	0,05	15,0 ,,	20 ,,	0,00	44,0 ,,

d. De curve IV, d.w.z.

$$q_2 = -4T_2 + \frac{2(q_1 + 4T_2)}{1 + e^{\theta_1}} \quad \ldots\ldots \quad (8^{IV})$$

Is q_2 kleiner dan het tweede lid, dan zal het *einde* van $T = f(x')$ *concaaf* zijn; deze lijnen liggen derhalve *links* van de kromme; *rechts* daarvan vindt men de lijnen $T = f(x')$ met *convex* uiteinde.

Voor $q_1 = 0$ is weer $q_2 = 0$ (*aanrangsrichting* $\underline{q_1 = q_2}$ (45°)). Is $q_1 = \infty$, dan nadert q_2 blijkbaar *asymptotisch* tot $q_2 = -4T_2$, evenals de curve I asymptotisch tot $q_1 = 4T_1$ naderde, wanneer $q_2 = \infty$ werd. De kromme IV loopt dus slechts voor een klein gedeelte binnen het gebied der positieve q_2, en zal derhalve noodzakelijk de q_1-as ergens in S_2 snijden, en vóór dien tijd een *maximum*waarde M_2 voor q_2 geven. Ook deze lijn ligt derhalve geheel buiten de voorgaande krommen, en wederom meer links.

De q_1-as wordt blijkbaar gesneden, wanneer ($T_2 = \frac{1}{2}\ T_1$)

$$\frac{q_1 + 2T_1}{1 + e^{q_1/2T_1}} = T_1$$

is, of wanneer

$$e^{q_1/2T_1} - 2\frac{q_1}{2T_1} = 1.$$

Hieraan wordt voldaan door $\frac{q_1}{2T_1} = 1{,}25^7$, of $q_1 = \underline{2{,}51\,T_1}$.

Het maximum vindt men op geheel dezelfde wijze als bij I; het wordt bepaald door

$$\theta_1 - e^{-\theta_1} = 2\frac{T_2}{T_1} - 1. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8c)$$

waarbij behoort:

$$q_2 = 2q_1 - 4\frac{T_2^{\,2}}{T_1 - T_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8d)$$

Is $T_2 = \frac{1}{2}\ T_1$, zoo geeft (8c):

$$\theta_1 - e^{-\theta_1} = 0,$$

waaruit $\theta_1 = 0{,}567$, of $q_1 = \underline{1{,}13\,T_1}$. Volgens (8d) is dan

$$q_2 = 2q_1 - 2T_1 = \underline{0{,}26\,T_1}.$$

Verder heeft men de volgende waarden voor q_2 bij opklimmende waarden van q_1.

$q_1 = 2\ T_1$	$e^{\theta_1} = 2{,}72$	$q_2 = \quad 0{,}16\ T_1$	$q_1 = 10\ T_1$	$e^{\theta_1} = 148$	$q_2 = -1{,}84\ T_1$
4 „	7,39	$-0{,}57$ „	15 „	1810	$-1{,}98$ „
6 „	20,1	$-1{,}24$ „			

Reeds bij $q_1 = 15 T_1$ is de grensrichting $q_2 = -4 T_2$ (hier $= -2 T_1$) nagenoeg bereikt.

IV. Wij hebben dus gezien, dat de vier grenscurven (zie fig. 3), die de q_1, q_2 ruimte in verschillende velden verdeelen, waaiervormig van uit den oorsprong ($q_1 = q_2 = 0$) zich in de ruimte verspreiden. Alle raken aanvankelijk de rechte $q_1 = q_2$, de beide eersten rechts, de beide laatsten links. Alleen I wordt door II gesneden, terwijl IV voor een groot deel buiten het positieve gebied valt. I en IV vertoonen maxima.

Beneden I en rechts van II ligt het veld A der geheel convex verloopende smeltlijnen.

Tusschen I en II ligt links van het snijpunt S_1 een klein gebied B_1, waar het *uiteinde* van $T = f(x)$ concaaf geworden is; rechts daarvan het gebied B_2, waar het *begin* van $T = f(x)$ concaaf is geworden.

Tusschen II en III (links van S_1 tusschen I en III) ligt het veld C, waar $T = f(x)$ geheel concaaf, $T = f(x')$ geheel convex is.

Tusschen III en de q_1-as (beneden S_2 tusschen III en IV) ligt het veld D, waar alleen het *einde* van $T = f(x')$ nog convex is.

Eindelijk ligt tusschen IV en de q_1-as nog een zeer klein gebied, waar de smeltlijn -- zoowel $T = f(x)$ als $T = f(x')$ — geheel concaaf verloopt.

Neemt men een vaste waarde voor q_2 aan, bv. $q_2 = 3 T_1$, en laat men q_1 varieeren van 0 tot ∞, dan doorloopt men achtereenvolgens de vier gebieden A, B_1, C en D. Bij $q_2 =$ bv. 10 T_1 zou men in plaats van B_1 het gebied B_2 doorsnijden.

Neemt men q_1 konstant, bv. $= 1 T_1$, dan doorloopt men, wanneer q_2 van ∞ tot 0 afneemt, achtereenvolgens de velden A, B_1, C, D en E.

Fig.4 geeft een voorstelling van de eerstgenoemde overgangen, nl. bij $q_2 = 3 T_1$.

Tusschen de met 2,4 en 2,8 genummerde smeltlijnen (geldende dus voor $q_1 = 2{,}4$ en $2{,}8 T_1$) ligt de overgang van A tot B_1 (gearceerd). Tusschen 3,4 en 3,8 (zie weer de arceering) ligt de overgang van B_1 tot C. Tusschen 7 en 8 (nu bij $T = f(x')$) die tusschen C

en D. Voorts zijn nog de gevallen $q_1 = 1$, $q_1 = 2$ (A), $q_1 = 5$ (C) en $q_1 = 10$ (D) geteekend. De lijnen 2,8 en 3,4 vertegenwoordigenden dus het type B_1 met convex begin en concaaf einde bij $T = f(x)$. De berekeningen (volgens de formules (4)) zijn — altijd voor $T_2 = \frac{1}{2} T_1$, waarvoor fig.3 geldt — in de volgende tabel geresumeerd.

$q_2 = 3\ T_1$

$q_1 =$	$1 T_1$	$2 T_1$	$2.4 T_1$	$2.8 T_1$	$3.4 T_1$	$3.8 T_1$	$5 T_1$	$7 T_1$	$8 T_1$	$10 T_1$
$T = 0.95\ T_1$	$x' = 0.00^8$	0.01^6	0.01^9	0.02^2	0.02^6	0.02^9	0.03^8	0.05^1	0.05^7	0.06^9
	$x = 0.03^3$	0.06^6	0.07^9	0.09^1	0.11	0.12	0.16	0.21	0.24	0.28
0.90 „	$x' = 0.01^9$	0.03^6	0.04^3	0.05^2	0.05^8	0.06^6	0.08^0	0.10	0.11	0.13
	$x = 0.07^2$	0.14	0.16	0.18^5	0.22	0.25	0.30	0.39	0.43	0.59
0.85 „	$x' = 0.03^9$	0.03^2	0.07^2	0.08^2	0.03^6	0.10	0.13	0.16	0.17	0.19
	$x = 0.11^4$	0.21	0.25	0.28	0.33	0.36	0.44	0.55	0.59	0.67
0.80 „	$x' = 0.05^3$	0.09^5	0.11	0.12	0.14	0.15	0.18	0.22	0.23	0.25^5
	$x = 0.16$	0.29	0.34	0.38	0.44	0.47	0.56	0.67	0.72	0.78^5
0.75 „	$x' = 0.08^2$	0.14	0.16	0.18	0.20	0.21^5	0.25	0.29	0.30	0.32
	$x = 0.22$	0.39	0.44	0.48	0.55	0.58	0.67	0.78	0.81^5	0.87
0.70 „	$x' = 0.12^5$	0.20	0.23	0.25	0.28	0.29	0.33	0.36	0.38	0.39
	$x = 0.29^5$	0.48	0.54	0.59	0.65	0.69	0.77	0.86	0.89	0.92^8
0.65 „	$x' = 0.19$	0.29	0.32	0.35	0.37	0.39	0.43	0.46	0.47	0.48
	$x = 0.38$	0.59	0.65	0.69	0.75	0.78	0.85	0.91^8	0.93^8	0.96^4
0.60 „	$x' = 0.30^5$	0.43	0.46	0.48	0.51	0.52^5	0.55^5	0.58	0.59	0.60
	$x = 0.50$	0.71	0.76	0.80	0.84	0.87	0.91^5	0.96^0	0.97^1	0.98^6
0.55 „	$x' = 0.52$	0.64	0.66^5	0.69^5	0.71	0.72	0.73^5	0.75	0.75^5	0.76
	$x = 0.68$	0.84	0.87	0.91^3	0.92^7	0.91^0	0.96^5	0.98^6	0.99^1	0.99^7

Het gebied E wordt bij deze beweging van q_1 niet betreden; daartoe zou q_2 kleiner dan 0,26 T_1 moeten wezen (zie boven).

V. Er blijft ons nu ten slotte nog over de vraag te beantwoorden, welke wijzigingen de in fig.3 geteekende velden met hunne

begrenzingen ondergaan, wanneer T_2 niet $= \frac{1}{2} T_1$, maar bv. 0,9 T_1 of 0,1 T_1 is.

De aanvangsrichtingen der curven I tot IV blijven geheel dezelfde, ook de eindrichtingen, maar daartusschen ontstaan er wijzigingen; vooral de ligging van snijpunten en maxima wordt anders.

a. Is T_2 niet meer $= 0,5\ T_1$, maar bv. $= 0,9\ T_1$, zoodat T_2 en T_1 *zeer dicht* bij elkaar liggen, dan vindt men voor het maximum M_1 uit (8*a*) en (8*b*):

$$\theta_2 - e^{-\theta_2} = 1^2/_9 \quad ; \quad q_1 = 2q_2 - 40 T_1,$$

gevende $\theta_2 = 1,45^5$, derhalve, daar $\theta_2 = \frac{q_2}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ thans $= \frac{q_2}{18 T_1}$ is, $q_2 = 26,2\ T_1$. Voor q_1 vindt men dan $q_1 = 12,4\ T_1$.

Het maximum is dus geheel buiten de grenzen der praktisch voorkomende q-waarden gekomen, zoodat de curve I binnen die grenzen thans gestadig stijgt. (fig.5).

Het snijpunt van I met II is niet veel verschoven. Men vindt daarvoor nu $q_2 = 5,85\ T_1$, $q_1 = 5,55\ T_1$, zoodat de waarde van q_2 bijna onveranderd is gebleven.

Het gevolg van den veranderden loop der curven I en II is, dat het gebied B_1 zoo goed als verdwenen is: links van S_1 vallen I en II bijna samen; ook is het gebied B_2 sterk ingekrompen.

Maar ook C en D zijn belangrijk kleiner geworden, zoodat de meeste ruimte thans voor A en E overblijft.

De sterke vergrooting van het gebied E komt daarvandaan, dat het snijpunt der curve IV met de q_1-as veel hooger ligt dan in fig. 3, en dat ook het maximum veel meer naar rechts is gekomen. Inderdaad, voor het genoemde snijpunt vindt men:

$$\frac{q_1 + 3,6 T_1}{1 + e^{q_1/18 T_1}} = 1,8\ T_1\,, \quad \text{of} \quad e^{q_1/18 T_1} - 10\,\frac{q_1}{18 T_1} = 1,$$

waaruit $\frac{q_1}{18 T_1} = 3,577$, dus $q_1 = 64,4\ T_1$.

Het maximum is gegeven door (8*c*) en (8*d*), nl. door

$$\theta_1 - e^{-\theta_1} = 0,8 \quad ; \quad q_2 = 2q_1 - 32,4\ T_1,$$

gevende $\theta_1 = 1,125$, dus $q_1 = 20,3\ T_1$, $q_2 = 8,2\ T_1$.

Hieronder volgen nog eenige gegevens, welke voor de constructie van fig. 5 hebben gediend.

47

Curve I	$q_2/T_1 =$ 1	3	5	8	10	15	20	25	30	40	50	100	150
	$q_1/T_1 =$ 1,09	3,09	4,86	7,13	8,37	10,7	11,9	12,3^8	12,2^6	11,0	9,39	4,74	4,07
Curve II	$q_1/T_1 =$ 1	2	4	6	8	10	15	20	30	40	60	100	
	$q_2/T_1 =$ 0,93	1,91	4,04	6,40	8,96	11,7	19,5	28,3	48,0	69,3	112^5	196	
Curve III	$q_2/T_1 =$ 1	2	4	6	8	10	15	20	30	40	60	100	
	$q_1/T_1 =$ 1,14	2,33	4,88	7,65	10,6	13,8	22,5	32,1	53,2	75,4	120	203	
Curve IV	$q_1/T_1 =$ 1	3	5	8	10	15	20	25	30	40	50	100	150
	$q_2/T_1 =$ 0,87	2,45	3,81	5.46	6,32	7,67	8,09	7,82	7,08	4,93	2,68	-2,8	-3,53

b. Nemen wij nu nog $T_2 = \underline{0,1\ T_1}$, zoodat de beide smelttemperaturen *zeer ver* uit elkaar liggen. Dit geval (zie fig.6) komt meer overeen met dat, waarbij $T_2 = 0,5\ T_1$ is; alleen is het maximum der kromme II dichter bij $q_2 = 4\ T_1$, en is het snijpunt van II met I veel verder naar rechts gekomen. Daardoor is het veld B_1 aanmerkelijk grooter geworden dan bij $T_2/T_1 = 0,5$, welk veld bij $T_2/T_1 = 0,9$ zoo goed als verdwenen was.

Maar van de curve IV ligt thans nagenoeg alles buiten het positieve gebied, zoodat het optreden van dubbelconcave smeltlijnen zoo goed als geheel buitengesloten is.

Het maximum van I wordt bepaald door

$$\theta_2 - e^{-\theta_2} = 19 \quad ; \quad q_1 = 2q_2 - 4\,{}^4/_9\,T_1,$$

gevende $\theta_2 = 19$. Daar $\theta_2 = \dfrac{q_2}{{}^2/_9 T_1}$, zoo wordt $q_2 = \underline{4\,{}^2/_9\,T_1}$, terwijl $q_1 = \underline{4,0\ T_1}$ is.

Voor het snijpunt van II met I vinden wij, daar e^{θ_2} zeer groot en $e^{-\theta_1}$ zeer klein zal zijn:

$$\underline{q_1 = 4,0\ T_1}\ ,\ q_2 = 2\,q_1 - 4\ T_2 = 8,0\ T_1 - 0,4\ T_1 = \underline{7,6\ T_1}.$$

De lijn IV snijdt de q_1-as, wanneer

$$0,2\ T_1 = \frac{q_1 + 0,4\ T_1}{1 + e^{\frac{q_1}{{}^2/_9 T_1}}},$$

dus wanneer

$$0,2\ e^{\frac{q_1}{{}^2/_9 T_1}} = \frac{q_1}{T_1} + 0,2\ ,$$

of

$$e^{\frac{q_1}{{}^2/_9 T_1}} - \frac{10}{9}\cdot\frac{q_1}{{}^2/_9 T_1} = 1$$

is. Dit geeft $\dfrac{q_1}{{}^2/_9 T_1} = 0,203$, derhalve $q_1 = \underline{0,045\,T_1}$.

Het maximum vindt men uit

$$\theta_1 - e^{-\theta_1} = -0{,}8 \ ; \ q_2 = 2\,q_1 - 0{,}0444\,T_1.$$

Hieraan voldoet $\theta_1 = 0{,}1025$, derhalve $q_1 = \underline{0{,}0228\ T_1}$, $q_2 = \underline{0{,}0012\ T_1}$.
Verder kan men de volgende punten der vier curven berekenen.

Curve I	$q_2/T_1 =$	$1/9$	$2/9$	$4/9$	$6/9$	$8/9$	$10/9$	$20/9$		
	$q_1/T_1 =$	1,06	1,97	3,15	3,68	3,89	3,96	4,00		
Curve II	$q_1/T_1 =$	$1/9$	$2/9$	$4/9$	$6/9$	$8/9$	$10/9$	$20/9$	3	4
	$q_2/T_1 =$	0,040	0,14	0,48	0,91	1,36	1,81	4,04	5,60	7,60
Curve III	$q_2/T_1 =$	$1/9$	$2/9$	$4/9$	$6/9$	$8/9$	$10/9$	$20/9$	3	
	$q_1/T_1 =$	1,12	2,17	3,83	4,89	5,60	6,15	8,44	10,0	
Curve IV	$q_1/T_1 =$	$1/9$	$2/9$	$4/9$	$6/9$	$8/9$	$10/9$	$20/9$		
	$q_2/T_1 =$	−0,014	−0,066	−0,20	−0,30	−0,35	−0,38	−0,40		

c. Wanneer wij derhalve het grensgeval $T_2 = T_1$ naderen, zoo zullen blijkbaar alle vier curven tot de rechte $\underline{q_1 = q_2}$ naderen, welke den coördinaathoek middendoor deelt. Fig.5 geeft reeds eenigszins een beeld van dit geval.

Is echter T_2 zeer gering, en nadert T_2/T_1 tot 0, zoo gaat I blijkbaar over in de rechte $\underline{q_1 = 4T_1}$; II in $\underline{q_2 = 2q_1}$; III in $\underline{q_2 = 0}$, alzoo in de q_1-as; IV in $\underline{q_2 = -4T_2 = 0}$, dus weer in de q_1-as. Hiervan geeft fig.6 reeds een denkbeeld.

Wat de beide maxima en de beide snijpunten betreft, zoo heeft men nu ten slotte het volgende overzicht.

	M_1					M_2				
$T_2/T_1 =$	0	0,1	0,5	0,9	1	0	0,1	0,5	0,9	1
$q_2/T_1 =$	4	4,2	6,1	26,2	∞	0	0,0012	0,26	8,2	∞
$q_1/T_1 =$	4	4,0	4,2	12,4	∞	0	0,0228	1,13	20,3	∞

	S_1					S_2				
$T_2/T_1 =$	0	0,1	0,5	0,9	1	0	0,1	0,5	0,9	1
$q_2/T_1 =$	8	7,6	5,9	5,85	4	0	0	0	0	0
$q_1/T_1 =$	4	4.0	4,2	5,55	4	0	0,045	2,51	64.4	∞

En hiermede achten wij het ideale geval $a = 0$, $a' = 0$ genoegzaam toegelicht.

Anatomie. — De Heer BOLK biedt eene mededeeling aan van den Heer A. J. P. VAN DEN BROEK: *„De vruchtomhulselen en de placenta van Phoca vitulina.”*

Voor eenigen tijd werd het Anatomisch Laboratorium der Amsterdamsche Universiteit eene zeehond toegezonden die zich in een vergevorderd stadium der graviditeit bevond. Daar van de pinnipede carnivoren noch vruchtblaas, noch placenta meer uitvoerig zijn beschreven, aanvaardde ik gaarne de opdracht van den Directeur van het Laboratorium deze organen meer nauwkeurig te onderzoeken. Zooals bleek, verkeerde het praeparaat nog in zeer goed geconserveerden toestand en leende zich goed voor mikroskopisch onderzoek.

Terwijl eene meer uitvoerige uitwerking elders zal worden gepubliceerd, volgen hier in 't kort de hoofdresultaten van mijn onderzoek.

De gravide uterus was U-vormig gekromd met de convexiteit kraniaalwaarts. Het orgaan, in voorachterwaartsche richting een weinig afgeplat, lag transversaal, en wel zoo, dat de fundus uteri in de rechter lichaamshelft zich bevond. Met deze U-vormige knikking was eene torsie van het orgaan gepaard gegaan, waardoor het linker ovarium, geheel in een ovariaalzakje besloten, zich op het midden der naar voren ziende vlakte bevond.

Het ligamentum latum was grootendeels verstreken, het ligamentum rotundum liep als een uiterst krachtige streng van de voor- resp. achtervlakte van den uterus, en wel van de plaats waar 't ovarium tegen de uteruswand aanlag, schuin over de uteruswand omlaag naar de voorste buikwand. Het ostium uteri, door een slijmprop opgevuld, vertoonde eene ontsluiting van ± 3 c.M. Dicht boven dit ostium, dat als ovale opening in 't midden der dikke, conisch toeloopende en nog duidelijk aanwezige portio vaginalis aanwezig was, kon men de, tamelijk gespannen, vruchtblaas voelen. Een en ander deed vermoeden dat het dier ter baring aan land gegaan was toen het gevangen werd.

Bij het openen van den uterus door eene snede volgens de lengteas van het orgaan, langs de convexiteit uitgevoerd, bleek het volgende. De uteruswand is in verhouding tot het volumineuze orgaan bijzonder dun, ruim 1 m.M., wordt echter naar de vagina toe dikker. De vaginaalwand heeft daarentegen eene vrij dikke muscularis (1 c.M).

Het chorion is overal zeer los met den uteruswand verbonden, evenals de placenta. Het blijkt dat de vruchtzak tot onmiddellijk boven het ostium uteri reikt. Bij het losmaken van de placenta blijven aan de binnenvlakte van den, te dier plaatse dikkeren uteruswand bindweefselsepta hangen.

De placenta vormt een volkomen gesloten gordel, die ongeveer in 't midden van den vruchtzak gelegen is, dit is dus met betrekking tot den uterus juist in de kromming van dit orgaan.

De uterine vlakte vertoont een kwabbigen bouw; de verschillende onregelmatige kwabben zijn door tamelijk wijde spleten van elkander gescheiden, en daar bovendien de placenta betrekkelijk dun is, bezit ze een weinig kompakten bouw.

De omtrek, gemeten aan de uterinevlakte, bedraagt 66 cM., de breedte, die overal gelijk is, 32 cM. De randen zijn niet afgestompt en dik, doch dun. Verschillende dikke vaten komen uit de zijranden van de placenta te voorschijn en vertakken zich in het chorion, en wel zoo sterk, dat geen enkel deel van het chorion zonder bloedvaten is. Na klieving van het chorion en de placenta volgens de convexiteit van den vruchtzak komt het amnion te voorschijn. Dit ligt geheel vrij. Nergens was een direkte samenhang tusschen beide vliezen aanwezig, ook niet op de placenta, daar het amnion de foetale vlakte van de placenta niet bekleedde, doch zich aan het placentaire einde van de navelstreng afboog. Als een dunwandige zak ligt het amnion vrij dicht om de vrucht gesloten, vooral aan de rugvlakte. Alleen achter het naar den fundus uteri gekeerde staartgedeelte van de vrucht volgt nog een deel van het amnion dat niet door de vrucht wordt aangevuld, doch gevuld is met eene week aanvoelende massa. Het amnion is gedeeltelijk vaatrijk, gedeeltelijk vaatloos; vooral valt een zeer vaatrijk gebied op in de onmiddellijke nabijheid van de navelstreng. In dit gebied blijkt de amnionzak ook iets dikker te zijn en uit twee tegen elkander verschuifbare platen te bestaan. Hier ligt de navelblaas als een in de lengte uitgerekt orgaan, met 't amnion over zijne geheele lengte verbonden, tegen dit vlies aan.

Daar het amnion niet met de foetale vlakte van de placenta vergroeid is, is deze vlakte reeds te overzien na de opening van het chorion. Van eene eigenlijke insertie van de navelstreng aan de placenta kan men moeilijk spreken, daar de vaten reeds een eind voor de placenta uit elkaar gaan, zich zelfs reeds vertakken nog voor ze de placenta bereikt hebben.

Op tamelijk grooten afstand van elkander gaan deze takken op de placenta over. Over deze vaten verloopen slippen van het, de placenta bekleedend blad van de allantoïs, zoodat zij, zoodra ze uit de streng te voorschijn komen in duplicaturen van dit blad gelegen zijn. De hoofdstammen van elk der beide artt. umbilicales vertakken zich in eene gordelvormige helft van de placenta, en breiden zich met tamelijk groote takken verder in het chorion

uit. Bij klieving van het amnion volgens de convexiteit van dezen zak vloeit weinig vruchtwater af. Het blijkt dat de foetus gelegen is met zijn snuit naar het ostium uteri gekeerd; de rug ziet naar boven. Verder blijkt dat de overtollige ruimte achter den staart van den foetus opgevuld is met ongeveer drie liter lanugo, dat hier en daar ook nog op het lichaam van den foetus plakte. In de huid zelve bevonden zich geene resten van het lanugokleed meer. De lanugo bestond uit korte, rechte haren, allen van een zelfde paarlgrijze kleur. Gespikkelde of zwarte haren kwamen niet voor.

De navelstreng heeft eene lengte van slechts 12 cM. zoodat het dier bij de geboorte noodzakelijk tegelijk de placenta en de vliezen moet mede trekken. De huid zet zich ongeveer 1 cM. op de navelstreng voort, die in haar geheel zijdelings samengedrukt is. De dikte van de navelstreng in aanmerking genomen bestaat er slechts eene geringe hoeveelheid verbindend weefsel. De drie umbilicaalvaten zijn niet om elkander getordeerd. De buitenvlakte van de navelstreng is geelachtig, glimmend en voelt hard aan.

Het mikroskopisch onderzoek bracht het volgende aan 't licht.

De navelstreng is bekleed met een meerlagig plaveisel epitheel, dat sterk aan het epidermisepitheel herinnert. De onderste laag cellen bestaat uit hooge min of meer cylindrische cellen, die dicht tegen elkander aan gelegen zijn, met groote ronde kernen. Naar de oppervlakte toe worden de cellen allengs lager, de celgrenzen zijn tusschen de direct op de basaallaag volgende lagen duidelijk. Terwijl de cellen zich afplatten wordt de kern onaanzienlijker. Ten slotte vindt men als buitenste laag een hoornlaag met eene lamellaire structuur waarin hier en daar kernresten (bij kleuring met haematoxyline) zijn waar te nemen. Deze hoornlaag is tegen de epitheellaag scherp afgegrensd.

Bij het afbuigen van het amnion van de navelstreng gaat dit meerlagig epitheel in een enkelvoudig epitheel over.

In de streng zelve zijn op doorsnede vijf kanalen van ongelijke wijdte en met ongelijk dikken wand, aanwezig.

De beide artt. umbilicales en de vena umbilicalis bezitten een zeer dikken spierwand van circulair verloopende spiervezels. De spiercellen zijn meest lamellair gerangschikt, de lamellen door een weinig bindweefsel van elkander gescheiden.

Elastische vezels zijn niet waargenomen. Naar hun lumen toe zijn de bloedvaten met eene, peripheerwaarts niet scherp begrensde intima bekleed.

In den wand van de bloedvaten treft men tot dicht bij de intima op doorsnede de lumina van vasa vasorum, die tot het systeem der straks te noemen eigenvaten van de navelstreng behooren.

Een vierde lumen is dat van de tweede vena umbilicalis. De wand hiervan laat duidelijk eene intima onderscheiden, daaromheen een circulairen spierrok en dan peripheer een rok van niet aaneengesloten in de lengte verloopende spierbundels. In den wand van deze vena heb ik geen bloedvaten geobserveerd. In 't lumen zag ik hier en daar bloedlichaampjes. Vervolgt men deze, gedeeltelijk geobliteerde, vena foetaalwaarts, dan blijkt ze zich kort voor de foetale insertie van de navelstreng in twee takken te splitsen; de beide takken verloopen een eindweegs vlak naast elkander, dan splitst een dezer takken zich weer en kan men drie takken tot in den voorsten buikwand vervolgen. Hierin verliezen ze zich. Ook naar de placenta toe lost deze vena zich in meerdere takjes op die steeds fijner wordend ten slotte in 't weefsel der navelstreng zich vertakken.

Het vijfde in de navelstreng aanwezige lumen ligt in de foetale helft tusschen de beide artt. umbilicales; placentairwaarts naderen beide artt. elkander meer en komt het vat er naast te liggen. Dit lumen is onregelmatig van vorm, min of meer samengedrukt en bezit eene epitheliale bekleeding van niet scherp van elkander afgegrensde, in meerdere lagen gerangschikte, afgeplatte cellen.

Door de geheele streng is dit lumen te vervolgen, tot dicht bij de placenta, waar het blind eindigt. Een samenhang van dit lumen met den dooierzak bestaat niet. Dat men hier te doen heeft met de persisteerende allantoïsgang blijkt uit hare aanvankelijke ligging tusschen de beide artt. umbilicales. Ook binnen den buikwand nam ik dit kanaal waar tusschen de artt. umbilicales. Resten van een dooiergang heb ik niet met zekerheid gevonden.

Het stroma van de navelstreng bestaat uit bindweefsel met uiterst fijne fibrillen, die circulair verloopen. Onder de epitheliale bekleeding maakt dit circulaire verloop plaats voor eene meer onregelmatige rangschikking. Om de vaten bevindt zich geen duidelijk eigen systeem van circulair verloopende vezels. Tusschen de beide arteriën neemt het stroma een eenigszins ander karakter aan, 't is losser geweven en bezit ter plaatse enkele overlangs verloopende bundels van glad spierweefsel. Deze zijn als zoodanig te herkennen door tinctie met polychrom. methylenblauw (Unna) en kunnen door de geheele streng vervolgd worden. Daarnaast is merkwaardig de rijkdom aan eigen bloedvaten van het stroma funiculi.

Deze *vasa propria funiculi umbilicalis* vindt men in de geheele lengte van de streng, het talrijkst echter in de foetale helft. Zij blijken samen te hangen met de bloedvaten van het onderhuidsch bindweefsel van den buikwand. Zoowel arteriën als groote, met bloed opgevulde venen zijn te herkennen. De verspreiding is eene eenigzins

onregelmatige. Vooral zijn ze opgehoopt om de umbilicaalvaten en dringen in den wand van deze in tot zeer nabij de intima. Een samenhang tusschen de vasa propria funiculi en de vasa umbilicalia heb ik niet kunnen constateeren. Voor zoover mij bekend, was tot nu toe het voorkomen van vasa propria funiculi nog bij geen dier geconstateerd. Het ligt voor de hand om bij dit verschijnsel te denken aan de algemeene eigenschap van het vaatstelsel bij den zeehond, waarop reeds door HYRTL [1]) is gewezen. Ten slotte zij er nog op gewezen dat ook de onmiddellijke omgeving van het allantoïskanaal zeer rijk was aan vasa propria, die echter over 't algemeen van kleiner kaliber waren.

Het mikroskopisch onderzoek van het chorion, of juister van den wand van den buitensten, wijdsten vruchtzak leert dat deze bestaat uit twee bladen, een buitenste en een binnenste, die door uitermate los geweven bindweefsel met elkaar verbonden zijn; tusschen beide bladen liggen de bloedvaten. Het buitenste of uterine blad, het eigenlijke chorion, is bekleed met een eenlagig cylinderepitheel ter hoogte van 20 μ. De kernen zijn ovaal en in de basale helft van de cel gelegen; het protoplasma is fijnkorrelig. Celgrenzen zijn duidelijk waarneembaar. De binnenste bekleeding bestaat uit één laag platte cellen met sterk afgeplatte kernen. De binnenste plaat is niets anders dan het buitenste blad van den allantoïszak. (Op deze verbinding kom ik straks nog kortelijks terug). We kunnen dus van dit vlies strictiori sensu niet spreken als van het chorion, juister is de onderscheiding buitenste vruchtzak. De bloedvaten in de wand van dezen zak zijn van ongelijk kaliber, in het midden tusschen beide bladen treft men grootere vaten aan, de arteriën met een dikken spierwand voorzien, kleinere vaten vindt men deels in het stroma der allantoïs, in grootere hoeveelheid echter direkt onder het chorionektoderm.

Reeds makroskopisch was op de uterine vlakte van den buitensten vruchtzak op sommige plaatsen eene ophooping van kleine villi waarneembaar, duidelijk door het fluweelachtige aspect. Het mikroskopisch onderzoek bevestigde dat men met rudimentaire villi te doen had. Het epitheel vertoonde geen verschil met het overige, doch het stroma was veel dichter geweven en het inwendige was overvuld met capillairen, waarvan de centralen een tamelijk groot lumen bezaten.

Ook het amnion, of juister de binnenste vruchtzak blijkt uit twee bladen opgebouwd, die over de geheele uitgestrektheid tegen elkaar aan liggen, slechts daar, waar de navelblaas ligt, wijken ze uit elkaar en

---

[1]) HYRTL. Ueber einige Eigentümlichkeiten der arteriellen Gefässverästelungen bei den Seehunden.

Sitz. Ber. d. math. naturw. Classe d. Akad. d. Wissensch. Wien. Bd. XI. 1854.

vatten deze tusschen zich. De binnenste plaat is bekleed met cubisch epitheel van 10 μ hoog, de buitenste plaat is identisch gebouwd als de binnenste plaat van den buitensten vruchtzak en kan niet anders worden beschouwd dan als een blad van den allantoïszak. Vergelijkt men de vruchtblaas of vruchtzakken van Phoca vitulina met die van andere carnivo-en dan vertoont Phoca een eenigszins afwijkenden toestand. Bij den hond b.v. dringt, volgens onderzoekingen van BISCHOFF [1]). STRAHL [2]) e. a. de allantoïszak tusschen chorion en amnion. Terwijl nu de allantoïs steeds verder tusschen beide vliezen indringt, deze steeds vollediger van elkander scheidt, naderen de randen van den allantoïs elkander hoe langer zoo meer. Doch deze randen blijven volgens de teekening van BISCHOFF (l.c. Tafel XV fig. 8) gescheiden, volgens waarnemingen van STRAHL [3]) verbinden zij zich door eene bindweefselmassa zoodat dus bij deze verbindingsplaats chorion en amnion onderling verbonden worden. Bij *Phoca* vond ik noch de randen van den allantoïszak, noch eene verbinding zooals STRAHL ze bij den hond waarnam; op grond daarvan moet ik aannemen dat bij Phoca de ontwikkeling nog iets verder is gegaan en door het verdwijnen van het door STRAHL aangegeven tusschenschot tusschen de beide randen van den allantoïszak, de buitenste en de binnenste vruchtzak geheel geïsoleerd van elkaar zijn geworden. De geheele oorspronkelijke extra-embryonale coeloomholte is op deze wijze verdwenen, de ruimte tusschen binnensten en buitensten vruchtzak is de allantoïsholte.

Ik wees er reeds op, dat de navelstreng door een z.g.n. insertio velamentosa met de placenta verbonden was. De vaten, die naar de placenta verloopen of in omgekeerde richting, liggen in slippen die ze uitgetrokken hebben uit het, de foetale zijde van de placenta bedekkende vlies, d.w.z. het buitenste blad van den allantoïszak, dat zich aan den rand der placenta op het chorion voortzet.

Voor zoover de binnenste vruchtzak gevasculariseerd is, vertoonen de vaten dezelfde verhoudingen als in den buitensten vruchtzak.

De navelblaas ligt in den binnensten vruchtzakwand, tusschen amnion en allantoïsblad, met beide bladen door dunne bindweefselstrengen verbonden. Ze is een sterk in de lengte gerekte, smalle zak met geplooide wanden.

De wand bestaat uit uitermate vaatrijk bindweefsel, dat niet scherp afgegrensd is van het stroma van amnion en allantoïsblad. Slechts hier en daar zijn restes der oorspronkelijke endotheliale bekleeding aan

---

[1]) BISCHOFF, Die Entwickelungsgeschichte des Hundeëies.

[2]) STRAHL, Untersuchungen über den Bau des Placenta. III. Archiv für Anatomie und Entwickelungsgeschichte. 1890.

[3]) l.c. pg. 199.

te treffen. De bloedvaten, waaronder met tamelijk groot lumen, verloopen ongeveer in de lengterichting van het orgaan. De meeste dezer vaten bezitten een dikken spierwand en waren met bloed gevuld. Er bestaat samenhang tusschen deze vaten en de umbilicaalvaten.

Ten opzichte der placenta kan het volgende worden opgemerkt. Zooals reeds gezegd, bezit de zeehond eene placenta zonaria, die echter in vergelijking met die van hond of kat veel losser van samenstelling is. De uterine zijde vertoont vele diepere en minder diepe groeven, waardoor het orgaan in een aantal kwabben wordt verdeeld. De diepere groeven verloopen in 't algemeen in de lengterichting van de placenta.

Eene eigenlijke groene randzône, zooals die voor de placenta van meerdere carnivoren is beschreven, bestaat bij den zeehond niet als zoodanig. Toch is hier iets dergelijks waar te nemen. Bij het losmaken der placenta van den uteruswand was reeds makroskopisch te zien dat de beide zijranden van de placenta als doorzaaid waren met kleine, tot speldeknop-groote, hoog-oranje gekleurde partikeltjes, die bij nader onderzoek bleken te bestaan uit bilirubine. Deze korreltjes kwamen in enorme hoeveelheid voor, en het mikroskopisch onderzoek leerde dat de geheele rand overvuld was met deze oranje gekleurde stukjes. Tengevolge hiervan was de smalle randzoom, in plaats van, zooals het overige deel van de placenta, donker rood, vuil-bruin gekleurd.

Zoover als dit bloedpigment, want de korrels mogen wel beschouwd worden als veranderd bloed, in het placentairweefsel zich uitstrekt, is het geheele weefsel onder 't mikroskoop gezien, licht geel getingeerd.

Vervolgd men dezen getingeerden zoom onder het microscoop dan neemt men waar dat aan den buitensten rand wel het amorphe pigment in groote massa's zich vertoont, doch versch uitgestort bloed vindt men te dier plaatse niet. Eerst op eenigen afstand van den rand worden de pigmentklompjes kleiner, doch ziet men tevens, dat zij liggen in uitgestort bloed, dat men nog duidelijk als zoodanig kan herkennen, tot eindelijk aan het placentaire einde van de bruine zône uitgestort bloed overweegt en daarin hier en daar een glinsterend oranje-pigmentknopje wordt aangetroffen.

Men zou hieruit dus mogen besluiten, dat de bloedingen gedurende de ontwikkeling het eerst aan de grens van de placenta optreden, en allengs meer naar binnen. Deze bloedingen aan den rand zijn niet de eenige die ik in de placenta aantrof.

Bij den hond zijn o. a. door Strahl in de moederkoek z. g. groene eilanden beschreven, plaatsen, die met den groenen randzoom overeenkomen. Ook zulke eilanden komen bij den zeehond niet voor,

zijn althans makroskopisch niet waar te nemen. Mikroskopisch echter neemt men onder de foetale bekleeding van de placenta op vele plaatsen gelijkmatig lichtgeel getinte plekken waar. Bij nader onderzoek blijkt, dat in zulke, onmiddellijk onder het foetale oppervlak gelegen plekken bloedingen hebben plaats gehad, en dat om deze bloedingen het placentaire weefsel gelijkmatig lichtgeel getingeerd is. Bloedpigment in amorphen toestand heb ik in zulke plekken niet waargenomen. De verkleuring van het weefsel zal zoo te verklaren zijn, dat de bloedlichaampjes hun haemoglobine aan de omgeving afstaan, dat door het omgevend placentair weefsel gelijkmatig opgenomen wordt. Dit laatste is het meest beteekenisvolle van het proces, waarom toch neemt het omgevend weefsel, dat toch niet, zooals de bloedlichaampjes zelve, als afgestorven kan worden beschouwd, de veranderde bloedkleurstof zoo gelijkmatig in zich op? Dat men hier niet met een postmortaal verschijnsel te doen heeft, blijkt ten duidelijkste uit een onderzoek der bloedvaten aan den rand van de placenta. Zooals reeds gezegd is deze intenser geel gekleurd dan de vlekken onder de foetale oppervlakte, ook door de massa pigment. Men treft nu in het randweefsel van de placenta verschillende vaten aan, waarvan het lumen, behalve met bloedlichaampjes met dit pigment is opgevuld. Deze vaten zijn moederlijke vaten. In de vasa umbilicalia vond ik alleen bloed, geen pigment.

Dit voorkomen van pigment in de vaten bewijst, dat men bij de geelkleuring van het placentair weefsel met een vitaal resorbtie-proces te doen heeft en niet met een postmortaal diffusieproces. Hiervoor pleit nog eene andere waarneming. Ik heb n. l. in de grens-zône, waar de vlokken niet zeer langgerekt zijn en het vlokkenepitheel (chorionektoderm) nog duidelijk bestaat, in deze cellen duidelijk pigmentpartikeltjes waargenomen, die uit het, tegen dit epitheel aanliggend pigment waren opgenomen.

Vergelijkt men nu verder den bouw der placenta van Phoca met dien van fissipede carnivoren, (den hond b. v.) dan blijkt dat in de eerstgenoemde de spongieuze laag totaal wordt gemist, over de geheele dikte der placenta bestaat dezelfde gelijkmatige bouw.

De foetale oppervlakte der placenta wordt bedekt door een blad der allantoïs, bekleed met een eenlagig, plat endotheel, zooals dit reeds is beschreven. Onder dit endotheel bevindt zich eene dunne laag vrij vast bindweefsel, waarin de groote takken der umbilicaalvaten liggen.

Van uit deze bindweefsellaag dringen grove bindweefselsepta in de placenta in, die naar de maternale vlakte allengs geringer worden, deze echter in den regel wel bereiken. In deze bindweefselsepta

liggen de vertakkingen der foetale vaten. Naar alle zijden gaan van de grovere septa fijnere schotten uit. De grovere bindweefselsepta scheiden de dicht ineengedrongen placentairmassa in kleine kwabjes.

Van de maternale zijde dringen ook enkele bindweefselsepta, de reeds genoemde groeven aan de maternale zijde der placenta opvullend, in de placenta, deze zijn veel onaanzienlijker dan de van de foetale zijde komende. Het compacte placentairweefsel reikt tot den uteruswand, tusschen den spierrok van deze en het compacte placentairweefsel ligt eene zeer smalle, los geweven bindweefsellaag. In deze laag vindt men, tegen den spierrok aan, de doorsneden van de zeer wijde uterinevaten en voorts op verschillende plaatsen uterusklieren. Deze klieren liggen als langgerekte, met korte vertakkingen voorziene, buizen, evenwijdig aan de oppervlakte van den uterus tusschen den spierrok en de placenta ingedrongen. Ze bezitten een duidelijk lumen, het epitheel is hoog cylindrisch. Dit zijn klieren, die dus blijkbaar wel zijn uitgegroeid, doch waarin geen vlokken gedrongen zijn. Op de maternale vlakte van de placenta gelukt het bovendien distincte kliereinden aan te treffen die evenals de zooeven genoemde omgebogen zijn en parallel aan den spierrok verloopen, waarin men zeer duidelijk eene foetale vlok ziet liggen. Deze vlokken liggen met hun oppervlak niet direkt tegen de binnenvlakte van de klierbuis aan, ze zijn daarvan een weinig geretraheerd. Het was me niet mogelijk op deze vlokken eene duidelijke epitheliale bekleeding waar te nemen.

Nog in een tweeden vorm doen zich enkele der uterusklieren voor. De kliercellen hiervan zijn sterk in omvang toegenomen, gezwollen, puilen hier en daar in het lumen uit. Het protoplasma dezer cellen bezit eene duidelijk reticulaire structuur, de celkernen staan in het basale gedeelte der cellen. In het lumen van zulke klieren vindt men losliggende of tot weinigen aaneengevoegde, zoowel kernhoudende als groote kernlooze cellen, bovendien zijn hier en daar ophoopingen van donker getingeerde fijne partikeltjes waarneembaar.

De compacte massa der placenta geeft bij sterke vergrooting een groot aantal, dicht opeengehoopte bloedvatenlumina te zien, elk door een duidelijken endotheelwand omgeven. Tusschen deze vertakkingen der moederlijke vaten verloopen, door een weinig bindweefsel begeleid, de vertakkingen der foetale. Als tusschenlaag tusschen beide genoemde systemen van bloedvaten bestaat in het grootste deel der placenta ééne enkele laag kernen, welke gelegen is in eene protoplasmamassa, zonder dat daarin celgrenzen konden worden aangetoond. Deze kernlaag is m. i. op te vatten als behoorend tot een syncytium. Op enkele plaatsen nam ik twee, soms zelfs meerdere kernrijen waar

tusschen de vertakkingen van moederlijke en foetale vaten, zonder met zekerheid te kunnen verklaren welk deel hiervan als syncytiaal van karakter moest worden aangemerkt.

In de suballantoïdeale bloedingen en in de omgeving daarvan zijn de celkernen, die de endotheelwand der moederlijke vaten en de in de bloedmassa hangende foetale vlokken bekleeden veel donkerder getingeerd dan in het overige deel der placenta. Als bekleeding dezer foetale vlokken trof ik dikwijls eene dubbele laag kernen, namelijk als direkte bekleeding der vlok eene laag afgeplatte, dicht aaneensluitende kernen en daaromheen eene laag ronde en groote kernen. Tegen de laatstgenoemde kernenrij ligt het uitgestorte bloed. Tusschen de kernen der binnenste rij zijn celgrenzen soms waarneembaar (chorionektoderm).

Ten slotte nog een paar opmerkingen over de vlokken in den randzoom.

De, aan den rand der placenta voorkomende veranderde bloedmassa, die zich in hoofdzaak in den vorm van amorphe, oranje gekleurde massa's voordoet, ligt grootendeels tusschen twee zeer lange vlokken, die in schuine richting van de foetale oppervlakte der placenta naar den uteruswand verloopen. Van deze vlokken en van het gedeelte chorion, dat zich tusschen de bases van deze beide bevindt, dringen een aantal kortere en vertakte vlokken in de aangeduide massa.

Deze vlokken zijn aan hun einde in den regel ietwat aangezwollen en afgerond. Ze zijn allen gekenmerkt door eene zeer rijke vascularisatie.

Het chorion tusschen de bases der beide zooeven genoemde vlokken is bekleed met eene laag zeer donker gekleurde kernen, zeer dicht tegen elkander aanliggend. Het bleef twijfelachtig of men hier met een syncytium te doen had.

Zulk eene bekleeding bezitten ook de in de genoemde massa uitstekende secundaire vlokken. Soms waren daarbij twee kernrijen op de oppervlakte waarneembaar, waarbij het mij toescheen dat de naar de vlok gekeerde kernenrij niet zoo donker van tinctie was als de buitenste naar de bloedmassa gekeerde. Aan het einde der vlokken zijn de kernen dichter opeengehoopt en talrijker.

Zoowel in het protoplasma der evengenoemde, het chorion bekleedende laag, als in dat 't welk de vlokken bekleedt, neemt men ophoopingen van oranje gekleurde deeltjes waar. Zoowel dus door de bekleeding der aangeduide chorionoppervlakte als door de bekleeding der vlokken geschiedt resorbtie van partikels uit de, in den randzoom der placenta aanwezige massa.

Een enkele maal vond ik een gekleurd deeltje in het stroma eener vlok of in de daarin verloopende capillairen.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan: *„Over stelsels van kegelsneden, die bij involuties op rationale krommen behooren."*

1. Wij onderstellen, dat de punten eener rationale vlakke kromme C^n gerangschikt zijn in de groepen van een involutie $I^s, s \geqq 5$, en leggen door elk vijftal tot een zelfde groep behoorende punten een kegelsnede C^2. Het daardoor gevormde stelsel $[C^2]$ heeft blijkbaar geen dubbelrechten, zoodat $\eta = 0$ is. Tusschen de kenmerkende getallen μ, ν, δ bestaan derhalve de betrekkingen $2\nu = \mu + \delta$ en $2\mu = \nu$, zoodat men heeft $\nu = 2\mu$ en $\delta = 3\mu$.

Het aantal lijnenparen kan op de volgende wijs bepaald worden. Laten P, P', P'' drie punten van een zelfde groep der I^s zijn; aan P voegen we toe elk der punten S, welke de rechte $P'P''$ op C^n insnijdt; daar bij P $\frac{1}{2}(s-1)(s-2)$ paren P',P'' behooren, is in de verwantschap (P, S) elk punt P toegevoegd aan $(s-1)_2 . (n-2)$ punten S. De stralenbundel, die S tot top heeft, bepaalt op C^n een I^{n-1}, welke met I^s $(n-2)(s-1)$ paren P',P'' gemeen heeft; dus komen met elk punt S overeen $(n-2)(s-1)(s-2)$ punten P. Wanneer nu twee aan elkaar toegevoegde punten P, S samenvallen, liggen drie punten P, P', P'' in een zelfde rechte, en is elk dier punten te beschouwen als een coïncidentie der verwantschap (P,S). Het aantal dezer collineaire drietallen is dus $(n-2)(s-1)_2$. De drager van zulk een drietal vormt met de verbindingslijn van twee tot dezelfde groep behoorende punten een lijnenpaar van $[C^2]$; bijgevolg is

$$\delta = (n-2)(s-1)_2(s-3)_2 = 6\,(n-2)(s-1)_4.$$

Hieruit volgt dan $\mu = 2\,(n-2)(s-1)_4$ en $\nu = 4\,(n-2)(s-1)_4$.

2. Op elke kegelsnede van het stelsel $[C^2]$ liggen vijf punten P en nog $(2n-5)$ punten X. Elk punt van C^n kan als een punt P en als een punt X beschouwd worden. Van de μ kegelsneden door dat punt zijn er $(s-1)_4$, die P verbinden met vier tot dezelfde groep behoorende punten P'; de overige $(2n-5)(s-1)_4$ bevatten behalve X een vijftal punten der I^s en nog $(2n-6)$ punten X', die wij aan X zullen toevoegen. De punten X,X' vormen blijkbaar een symmetrische verwantschap met het kenmerkende getal $(2n-6)(2n-5)(s-1)_4$. Elke coïncidentie van (X,X') levert een kegelsnede van $[C^2]$, die C^n aanraakt.

Behalve deze $2(2n-6)(2n-5)(s-1)_4$ kegelsneden is er een groep van rakende kegelsneden, die elk een coïncidentie der I^s met drie tot dezelfde groep van I^s behoorende punten verbinden; hun aantal bedraagt $2(s-1)(s-2)_3 = 8(s-1)_4$.

Maar er is nog een derde groep van rakende kegelsneden. Wan-

neer een punt P zich vereenigt met een der punten X, dan vervangt de kegelsnede, die C^n in $P \equiv X$ raakt, twee exemplaren; in dat punt raakt C^n dus tevens de omhullende van $[C^2]$ aan. Nu behooren bij elk punt P $(2n-5)(s-1)_4$ punten X, terwijl elke punt X aan $5(2n-5)(s-1)_4$ punten P is toegevoegd. Derhalve bevat de derde groep $6(2n-5)(s-1)_4$ kegelsneden.

Brengt men deze dubbel in rekening, dan komt men tot

$$[2(2n-6)(2n-5) + 8 + 12\,(2n-5)](s-1)_4 \text{ of } 4(n-2)(2n-1)(s-1)_4$$

kegelsneden die C^n aanraken. Dit aantal kan gemakkelijk gecontroleerd worden: immers een kromme C^n, van de klasse k, wordt door $(k\,\mu + n\,\nu)$ krommen van een stelsel (μ, ν) aangeraakt. Vervangt men hier k door $2(n-1)$ en μ, ν door de boven gevonden aantallen, dan komt het getal $4(n-2)(2n-1)(s-1)_4$ weer te voorschijn.

3. Beschouwen we nog de verwantschap tusschen een punt X en een punt P_0 behoorende tot de groep van I^s, waarvan vijf punten met X op een C^2 liggen. Elk punt X is dan toegevoegd aan $(2n-5)(s-1)_4 \,.\, (s-5)$ punten P_0; omgekeerd komen met P_0 overeen $(s-1)_5 \,.\, (2n-5)$ punten X. Vallen twee aan elkaar toegevoegde punten samen, dan heeft men blijkbaar een kegelsnede, die zes tot een zelfde groep van I^s behoorende punten draagt. Daar elk dier zes punten als een punt X kan beschouwd worden, is het aantal dier kegelsneden gelijk aan het zesde deel van het aantal coïncidenties der verwantschap (P_0, X), dus gelijk aan $(2n-5)(s-1)_5$.

4. Bevat elke groep eener I^s minder dan 5 punten, dan is er geen aangewezen stelsel $[C^2]$. In dat geval kan men $(5-s)$ willekeurige punten A_k, $k = 1$ tot $(5-s)$, aannemen en deze met de s punten van een groep der I^s door een C^2 verbinden. Om voor het aldus bepaalde stelsel $[C^2]$ het kenmerkende getal μ te vinden, beschouwen wij de kegelsneden, die door de punten A_k en bovendien door het willekeurig aangenomen punt A_0 gaan. Zij snijden C^n in de groepen van een involutie I_{s-1}^{2n}, van den graad $2n$ en den rang $(s-1)$. Nu hebben twee involuties $I_{k_1}^{n_1}$ en $I_{k_2}^{n_2}$, volgens een stelling van LE PAIGE [1]), $(n_1-k_1)_{k_2}(n_2-k_2)_{k_1}$ groepen van $(k_1 + k_2)$ punten gemeen. Dit toepassende op de involuties I_{s-1}^{2n} en I_1^s, vinden we, dat door A_0 $(2n-s+1)$ kegelsneden gaan, die elk een groep der I^s bevatten. Dus is $\mu = (2n-s+1)$, $\nu = 2\,(2n-s+1)$ en $\rho = 3\,(2n-s+1)$.

1) Sur le nombre des groupes communs à des involutions supérieures, marquées sur un même support (Bull. de l'Acad. Royale de Belgique, 3e série, t. XI, p. 121).

5. Voor $s = 2$ heeft men drie vaste punten A_1, A_2, A_3 noodig, De lijnenparen van $[C^2]$ vormen nu twee groepen. Een figuur der eerste groep bestaat uit een rechte $A_k A_l$ en de rechte, die A_m verbindt met het punt, dat met een der n snijpunten van C^n en $A_k A_l$ een paar der I^2 vormt. In een figuur der tweede groep draagt de rechte, die een punt A_m bevat, een paar der I^2. Het aantal op stralen door A_m gelegen paren bedraagt $(n-1)$. Men vindt dus $\sigma = 3n + 3(n-1) = 3(2n-1)$, in overeenstemming met de boven verkregen algemeene uitkomst.

Voor $s = 3$ heeft men twee vaste punten A_1, A_2 aan te nemen. De lijnenparen vormen drie groepen. Ten eerste zijn er $(n-3)$ collineaire drietallen (zie § 1), waarvan de dragers door $A_1 A_2$ tot een lijnenpaar worden aangevuld; ten tweede bepaalt elk snijpunt van $A_1 A_2$ met C^n een groep der I^3, waarvan de overige twee punten de tweede rechte der ontaarde C^2 leveren; ten derde is elk der punten A_1, A_2 collineair met $2(n-1)$ paren der I^3. Men heeft dus $\sigma = n - 2 + n + 4(n-1) = 6(n-1)$.

Voor $s = 4$ heeft men slechts een vast punt A_1 noodig. Er zijn $3(n-2)$ collineaire drietallen en $3(n-1)$ lijnenparen, waar elke der rechten twee punten van een groep der I^4 draagt; dus is dan $\sigma = 3(n-2) + 3(n-1) = 3(2n-3)$.

6. De verwantschap (X, X') heeft voor $s < 5$ het kenmerkende getal $(2n-s)(2n-s-1)$; in de verwantschap (P, X) is elk punt P aan $(2n-s)$ punten X, elk punt X aan $s(2n-s)$ punten P toegevoegd. Daar I^s $2(s-1)$ coïncidenties bezit, wordt het aantal kegelsneden van $[C^2]$ die C^n aanraken, nu voorgesteld door $2(2n-s)(2n-s-1) + 2(2n-s)(s+1) + 2(s-1) = 2(2n-1)(2n-s+1)$, wat overeenstemt met de waarde die het getal $(k\mu + n\nu)$ hier bezit.

De verwantschap (X, X') is voor een I^2 van den graad $(2n-2)(2n-3)$; zij heeft met I^2 $(2n-2)(2n-3)$ paren gemeen.

Het stelsel $[C^2]$ bevat dus $(n-1)(2n-3)$ kegelsneden, die elk twee paren der quadratische involutie dragen.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt eene mededeeling aan over: *„Fundamentale involuties op rationale krommen van den vijfden graad".*

1. Zijn de punten van een rationale kromme van den vijfden graad, C^5, met zes dubbelpunten D_k $(k = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$, in de paren P', P'' van een involutie I^2 gerangschikt, dan omhult de rechte $P' P''$ een directiekromme der vierde klasse. Immers de bedoelde involutie heeft vier paren gemeen met de centrale involutie van den

vijfden graad, welke door de stralen van één bundel wordt ingesneden. Wordt een paar der I^2 gevormd door de punten D'_6 en D''_6, welke in D_6 op de beide takken der C^5 liggen, dan ontaardt de directiekromme in een kromme der derde klasse en den stralenbundel met middelpunt D_6. Bestaat een tweede paar uit de punten D'_5 en D''_5, dan zal de eigenlijke directiekromme een kegelsnede zijn. Men heeft dan blijkbaar een I^2, die met C^5 gegeven is; we zullen haar daarom een *fundamentale* involutie noemen; zij wordt ingesneden door den bundel van kegelsneden met de basispunten D_1, D_2, D_3, D_4.

2. De drager van een puntenpaar der fundamentale involutie F^2_{56} ontmoet C^5 nog in drie punten T', T'', T''', welke een groep vormen van een kubische involutie. Immers van de raaklijnen uit een punt $T' \equiv P'$ der C^5 gaat de eene naar het punt P'', terwijl de tweede een paar der F^3_{56} bevat benevens de aan T' toegevoegde punten T'', T''', zoodat T' slechts in één groep der verwantschap (T', T'') voorkomt. De directiekegelsnede φ^2_{56} is dus tevens directiekromme voor de fundamentale uit lineaire drietallen T', T'', T''' samengestelde involutie F^3_{56}.

De raaklijnen uit een punt P' der C^5 aan φ^2_{56} zullen slechts dan samenvallen, als P'' gelegen is op de raaklijn in P' aan C^5. Hieruit volgt dat φ^2_{56} de kromme C^5 in vijf punten raakt; men ziet gemakkelijk in, dat deze punten de coïncidenties zijn van de verwantschap (2, 3), waarin een punt P met een punt T overeenkomt. Behalve de, dubbel te tellen, raaklijnen in deze punten hebben C^5 en φ^2_{56} nog de zes raaklijnen gemeen, welke door de coïncidenties van F^2_{56} en F^3_{56} bepaald worden.

3. De kubische krommen, welke twee drietallen der F^3_{56} met de zes punten D_k verbinden, bepalen een krommenbundel, die de groepen dezer involutie insnijdt. Daar een paar der F^3_{56} uit de punten D'_5, D'_5 bestaat, zal de kubische bundel (C^3) een kromme bevatten, welke in D_5 een dubbelpunt heeft; maar hieruit volgt, dat de overige krommen elkaar in D_5, dus ook in D_6, moeten aanraken. Het drietal der F^3_{56}, waarvan de drager t_6 door D_6 gaat, bepaalt in den bundel (C^3) een ontaarde kromme, bestaande uit t_6 en de kegelsnede k^2_{12345} door de punten D_k ($k = 1, 2, 3, 4, 5$). Een tweede samenge-

stelde kromme bestaat uit de kegelsnede k_{12346} en een straal t_6 door D_6. Hieruit volgt, dat het negende basispunt van (C^3) in het snijpunt van t_5 en t_6 ligt, terwijl $\overset{2}{k}_{12345}$ in D_5 door t_5 en $\overset{2}{k}_{12346}$ in D_6 door t_6 wordt aangeraakt; natuurlijk hebben in D_5 en D_6 alle krommen van (C^3) de rechten t_5 en t_6 tot raaklijn.

4. Wij beschouwen nog de beide fundamentale involuties $\overset{2}{F}_{46}$ en $\overset{2}{F}_{56}$ benevens de door hen bepaalde involuties $\overset{3}{F}_{46}$ en $\overset{3}{F}_{56}$, en vragen naar de beteekenis van de gemeenschappelijke raaklijnen der directiekegelsneden $\overset{2}{\varphi}_{46}$ en $\overset{2}{\varphi}_{56}$.

$\overset{2}{F}_{46}$ en $\overset{3}{F}_{56}$ hebben, behalve het puntenpaar D'_6, D''_6, een paar gemeen, dat we door P'_{46}, P''_{46} en tevens door T''_{56}, T'''_{56} zullen aanduiden. Op de verbindingslijn r dezer punten liggen nog de punten T''_{46}, T'''_{46}, T''''_{46}, die we even goed door de teekens T''''_{56}, P'_{56}, P''_{56} kunnen aanwijzen; bijgevolg draagt r tevens het paar dat $\overset{2}{F}_{56}$ en $\overset{3}{F}_{46}$ (buiten D'_6, D''_6 om) gemeen hebben.

De involuties $\overset{3}{F}_{46}$ en $\overset{3}{F}_{56}$ hebben vier paren gemeen, waaronder het paar D'_6, D''_6; de overige drie liggen op drie gemeenschappelijke raaklijnen van $\overset{2}{\varphi}_{46}$ en $\overset{2}{\varphi}_{56}$; de vierde gemeenschappelijke raaklijn is blijkbaar de boven genoemde rechte r.

5. Laat S_{kl} het snijpunt van C^6 met de rechte $D_k D_l$ aanduiden. Uit het voorafgaande volgt dan, dat de rechten $S_{12}S_{34}$, $S_{13}S_{24}$ en $S_{14}S_{23}$ met de rechten t_5, t_6, die de kegelsneden k_{12345}, k_{12346} in D_5, D_6 aanraken, een kegelsnede bepalen, $\overset{2}{\varphi}_{56}$, welke C^6 vijfmaal raakt.

Naast de 15 paren fundamentale involuties $\overset{2}{F}_{kl}$, $\overset{3}{F}_{kl}$ merken we nog de 6 centrale fundamentale kubische involuties op, die ingesneden worden door de stralenbundels met middelpunten D_k. Voor hen ontaardt de directiekromme (die voor een algemeene I^3 van de 8^e klasse is) in het drie maal te tellen middelpunt en de overige vijf punten D.

Plantkunde. — De Heer C. A. J. A. Oudemans biedt eene mededeeling aan over: „Exosporina Laricis Oud. *Eene nog onbekende, op den Lork (Larix decidua) levende, en voor dien boom zeer schadelijke, mikroskopisch-kleine zwamsoort.*"

Op den 11en Juni 1903 werden door den Heer C. A. G. Beins, op de buitenplaats „de Groote Bunte" te Nunspeet, verzameld en mij toegezonden: eene partij naalden en takjes van den gewonen Lork *(Larix decidua = Larix europaea)*, waarvan gene, niettegenstaande zij tot kort te voren uitgeloopen dwergloten behoorden, voor het meerendeel een ziekelijk voorkomen, en hare lichtgroene kleur voor eene licht bruine verwisseld hadden.

De vraag rees natuurlijk welke oorzaak dit verschijnsel konde hebben teweeggebracht, en of hier ook een fungus in het spel zoude kunnen geweest zijn.

Een onderzoek dienaangaande leerde mij reeds spoedig, dat de takken normaal — en dus ook niet door de aan den Lork zeer vijandige *Peziza (Dasyscypha) Willkommii* bezocht waren geweest, doch dat de naalden aan beide zijden, vooral echter aan den onderkant, met zeer kleine zwarte stipjes bezet waren (Fig. 1).

Deze stipjes, zonder eenige orde verspreid, nu eens meer, dan weder minder talrijk, veelal cirkelrond, hadden eene middellijn van ten hoogste 100—150 μ, en geleken het meest op *Leptostroma-* of *Leptothyrium*-vlekjes, hoewel een nader onderzoek leerde, dat zij met deze geslachten geene eigenschap van eenige beteekenis gemeen hadden. Alras bleek, dat zij stevig tegen de opperhuid aangedrukt, niet onder deze verborgen, gaandeweg een uitgang naar buiten hadden gevonden, maar dat zij, van den beginne af, aan de oppervlakte der naalden hadden doorgebracht.

Deze uitkomst werd niet verkregen door het onderzoek van loodrechte doorsneden, want tot het maken daarvan leenden zich de zeer kleine vlekjes niet, maar wel door de naalden enkele minuten in kali-hydraat van 10 pCt. te verwarmen, uit te wasschen, met chloralhydraat doorschijnend te maken en met een dekglaasje zacht te drukken. Door den mikroskoop bekeken, bleken er dan (Fig. 2) lichtbruine, kronkelende, hier en daar vorkswijs vertakte draden of banden van verschillende breedte over het blad heen te loopen, maar niet zonder op verschillende plaatsen schijfjes voorttebrengen, waaruit nieuwe draden in deze of gene richting werden uitgezonden.

De draden bestonden uit gelede hyphen en de schijfjes uit een kleincellig parenchym. Door deze laatste sterker te drukken en zoo doende in kleinere stukjes te verdeelen, kwam men tot de ervaring,

dat zij niet plat, maar bol waren, en, vast met de opperhuid verbonden, koepelswijs daar boven uitstaken.

Dergelijke stukjes gaven ook gelegenheid zich eene voorstelling te maken aangaande den inwendigen bouw der schijfjes, hierop neêr komend, dat uit haar kleincellig weefsel bevoorrechte hyphen, dicht tegen elkander, naar boven waren gegroeid, maar zóó, dat er van den rand naar het midden, regelmatig, eene aanzienlijker hoogte bereikt werd, en dat die hyphen, door het vormen van talrijke tusschenschotten, een geleed voorkomen hadden gekregen. Nauwkeuriger onderzocht, bleken de veelcellige staafjes, in rijperen staat, in de laagte uit hoekige (dobbelsteenvormige), in de hoogte daarentegen uit meer afgeronde cellen te bestaan, en eindelijk uiteen te vallen, zoodat er, op grond van analoge gevallen, geen twijfel aan konde bestaan, dat de losgekomen cellen met de rol der vermenigvuldiging belast, en dus met conidiën waren gelijk te stellen.

Deze conidiën, waarvan nieuwe infectiën verwacht kunnen worden, zijn meest 5—6 μ hoog en 5 μ breed, hebben eene lichtbruine kleur, en zijn volkomen glad. Verreweg de meesten zijn onverdeeld. Slechts zeer enkele geven een loodrecht of hellend tusschenschot te zien.

Vragen wij nu naar het nadeel, dat *Larix decidua* van den hierboven beschreven fungus ondervindt, dan kan het antwoord wel niet anders luiden dan dat de huidmondjes door hem verstopt, d.i. aan hunne bestemming onttrokken worden, de functie der bladeren bedenkelijk wordt gestoord, en het bladgroen dusdanige veranderingen ondergaat, als waardoor zijn assimileerend vermogen belemmerd en de uitwaseming in niet geringe mate verhinderd wordt. De voor de groene in de plaats komende bruinachtige kleur der naalden is daar wel een bewijs van. In eene en dezelfde spiraal van naalden, zooals die bij *Larix* gevonden worden, schreidt het ziekteproces van buiten naar binnen voort, zoodat een geruimen tijd naalden van tweeërlei kleur aan de rozetten worden waargenomen.

Daar de naalden vrij spoedig afvallen en geene myceliumdraden herbergen, die in de takken zouden hebben kunnen overgaan, zoo vloeit daaruit voort dat men, om een toekomstigen achteruitgang der boomen te voorkomen, de afgevallen naalden behoort te verwijderen en te verbranden, terwijl besproeiingsmiddelen wellicht in staat zouden kunnen zijn om aangetaste boomen voor verder verval te behoeden.

De door den fungus bezochte boomen toch beginnen te kwijnen; hun wasdom wordt onderdrukt; hun weêrstandbiedend vermogen vermindert, en zoo worden zij weldra eene prooi van allerhande Dematiaceeën, die hun een vuil-zwartachtig aanzien verleenen.

De vraag is thans, welke plaats de fungus in het systeem behoort

in te nemen, en welke naam hem behoort te worden toegedacht.

Vooreerst kan er geen twijfel aan bestaan dat hij behoort tot de „Fungi imperfecti", laatstelijk door SACCARDO (Syll. XIV, blz. 4) met den titel van „Deuteromyceten" begiftigd, terwijl, in de tweede plaats, noch aan de *Sphaeropsideeën* — in het bezit van een perithecium — noch aan de *Melanconieeën* gedacht kan worden, wier conidiën, zonder in een perithecium te zijn opgesloten, zich binnen de plantendeelen ontwikkelen en op een stroma of vruchtbed rusten. Veeleer behoort onze fungus tot de 3ᵉ en laatste, tevens de grootste afdeeling der Deuteromyceten gebracht te worden, die geen perithecium hebben, en wier conidiën, aan draden of hyphen voortgebracht, òf, zooals in de meeste gevallen, onafhankelijk van elkander blijven voortleven, òf, tot bundels vereenigd, een zoogenoemd „Coremium" vormen.

Om niet te wijdloopig te worden, zij hier zonder verdere omwegen medegedeeld, dat onze fungus tot de Tuberculariaceeën met gekleurde hyphen en rozekransvormig aaneengeschakelde conidiën behoort, en dat eerst CORDA (Icones Fung. I, p. 9 en fig. 148) en later SACCARDO (Syll. IV, 757) den geslachtsnaam *Trimmatostroma* op eene soortgelijke zwam toepasten.

De soort, door den eersten beschreven en afgebeeld, noemde hij, naar hare voedster: *Trimmatostroma Salicis*, en nu is het opvallend dat SACCARDO een door hem op Rozebottels gevonden en aanvankelijk (Fungi Italici, pl. 40) *Exosporium fructicola* genoemden fungus, later naar *Trimmatostroma* deed verhuizen en *Tr. fructicola* noemde, op grond dat 1° het geslacht *Exosporium*, door LINK ontworpen en toegelicht door *E. Tiliae* (Plaat 1 fig. 8 zijner Observationes mycologicae), geene aaneengeschakelde doch naast elkander gezeten conidiën draagt, en 2° omdat, naar zijne opvatting, de structuur van *Exosporium fructicola* niet met die van *Exosporium Tiliae*, maar wel met die men *Trimmatostroma Salicis* overeenkwam.

Nu hebben wij op onze plaat *Trimmatostroma Salicis* CORDA (fig. *E.*) zoowel als *Trimmatostroma fructicola* (fig. *F.*), naar de daarvan bestaande oorspronkelijke afbeeldingen doen overnemen, om onze overtuiging ingang te doen vinden, dat er tusschen die beiden veeleer punten van verschil dan van overeenstemming te vinden zijn, en dat wel in die mate, dat, naar het ons voorkwam, *Trimmatostroma fructicola* opnieuw moest verhuizen, doch thans naar het geslacht *Exosporina*, door ons voor *E. Laricis* ontworpen, en waarmede SACCARDO's fungus het naast overeenkomt.

De kenmerken der drie, meermalen door ons genoemde geslachten, kunnen als volgt worden saamgevat:

Exosporina. — Conidiën in snoeren, onverdeeld, een voor een

afvallend. Stroma (vruchtbed) niet of slechts in geringe mate ontwikkeld.

Exosporium. — Twee- of meercellige conidiën, niet tot snoeren vereenigd, tot een dicht geheel op een stroma bijeengezeten.

Trimmatostroma. — Meercellige conidiën, los met elkander samenhangend, op een goed ontwikkeld stroma tot eene dichte massa saamgedrongen.

Van het geslacht *Trimmatostroma*, in den zin van Corda, zijn, behalve *Tr. Salicis*, nog slechts twee soorten bekend: *Tr. americana* Thüm. Mycol. Univ. n°. 793 (Sacc. Syll. IV, 757), op takken van *Salix discolor*, en *Tr. amentorum* Bresad. et Sacc., op vrouwelijke katjes van *Alnus incana*. Eene onder den naam van *Tr. abietina* (nm?) Doherty beschreven soort (Botanical Gazette 1900, p. 401, en Sacc. Syll. XVI, 1107) komt, wat de beschrijving betreft, meer met een *Sporodesmium* overeen, waarvoor zij dan ook door Saccardo gehouden wordt. Alle drie deze fungi kunnen hier buiten verdere beschouwing blijven.

Slechts deze opmerking zij geoorloofd: dat *Trimmatostroma abietina*, die, evenals onze *Exosporina Salicis*, op Coniferen-naalden voorkomt, groote schade aan de plantsoenen van *Abies balsamea* berokkent in de omstreken van Guelph in Ontario. Moge het nu ook al zeer waarschijnlijk zijn, dat genoemde fungus niet tot het geslacht *Trimmatostroma* behoort, zoo blijkt toch uit Doherty's bijschrift, dat hij (de fungus), door de naalden der boomen tot substraat te kiezen, deze zelven in hun groei zeer belemmert. Over het bedwingen van het kwaad wordt door Doherty niets medegedeeld, zoodat wij met raadgevingen uit Ontario ons voordeel niet kunnen doen.

Elders dan op de „Groote Bunte", werden te Nunspeet geene lijdende Lorken aangetroffen.

EXOSPORINA Oud. n. g.

Fungi expositi vel endogeni, stromate nullo vel parum evoluto, conidiis in catenas stipatas digestis, singulatim secedentibus, homomorphis, continuis, coloratis.

E. Laricis Oud. — Stromatibus amphigenis, expositis, punctiformibus, nigris, catenas conidiorum longiusculas, in placentam convexam arcte condensatas, gerentibus; conidiis primo angulatis, denique globulosis, continuis, $5-6 \times 5\ \mu$, singulatim secedentibus, ferrugineis.

VERKLARING VAN DE PLAAT.

Fig. A. Naald van *Larix decidua*, 10-maal vergroot, met de zwarte stippen van *Exosporina Laricis* Oud.

Fig. B. Hyphen of banden, die over het blad heenloopen en op onderscheidene plaatsen tot kleincellige schijfjes zijn uitgegroeid, waaruit later de tot snoeren vereenigde conidiën zullen oprijzen. Vergrooting $\frac{200}{1}$.

Fig. C. Rijp kussen van conidiën-snoeren, zooals zij zich op eene loodrechte doorsnede zouden vertoonen. Vergrooting $\frac{500}{1}$.

Fig. D. Gedeelte van zulk een kussen, $\frac{1000}{1}$ vergroot. Elke afzonderlijke snoer doet eene bolvormige topcel zien.

Fig. E. Corda's afbeelding van *Trimmatostroma Salicis*.

Fig. F. Saccardo's afbeelding van *Exosporium* (later *Trimmatostroma*) *fructicola*.

Den Heer C. J. Koning te Bussum, die de plaat voor mij teekende, betuig ik hierbij mijn dank voor de mij betoonde welwillendheid.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Mededeeling N°. 91 uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden, getiteld: Dr. L. H. Siertsema. *„Onderzoek van eene foutenbron bij het meten van magnetische draaiingen van het polarisatievlak in absorbeerende oplossingen."*

Bij een groot aantal onderzoekingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak is gevonden, dat deze draaiing in de nabijheid van een absorptiegebied zeer groote waarden aanneemt. Ook bij het door mij verrichte onderzoek over de negatieve magnetische draaiing van rood bloedloogzout [1]) in verdunde oplossingen werden dergelijke groote waarden gevonden. Deze uitkomsten zijn in overeenstemming met de nieuwe optische theoriën welke voor de magnetische draaiing de dispersieformule

$$\varrho = \frac{e}{m}\frac{\lambda}{2V}\frac{dn}{d\lambda}$$

opleveren [2]), daar ook de grootheid $\frac{dn}{d\lambda}$ in dit gebied groote waarde aanneemt.

---

[1]) Arch. Néerl. (2) 5 p. 447; Versl. Ak. van Wet. 1901/02 p. 400; Comm Phys. Lab. Leiden N°. 62, 76.

[2]) Versl. K. Ak. van Wet. 1902/03 p. 499; Comm. Phys. Lab. N°. 82.

Het verdient daarom in hooge mate de aandacht dat door BATES[1]) metingen zijn gedaan met oplossingen van cyanine, fuchsine, lakmoes en anilineblauw, waaruit zou volgen dat deze groote draaiingen niet bestonden, terwijl SCHMAUSS[2]) juist bij deze zelfde stoffen zeer groote draaiingen heeft gemeten. Deze groote verschillen worden volgens BATES veroorzaakt door eene foutenbron die ontstaat doordat men bij deze metingen werkt met licht, waarvan de intensiteit met de golflengte verandert[3]). Hij toont aan, dat zoowel met de halfschaduw-methode, als met die waarbij op een zwarten of een helderen band in het spectrum wordt ingesteld, groote fouten kunnen worden gemaakt, zoodra we komen in een gebied waarin de intensiteitskromme van het gebruikte licht een sterk verval vertoont, en dat daardoor schijnbaar groote draaiingen kunnen worden teweeggebracht.

Daar deze foutenbron ook bij mijne metingen met rood bloedloogzout zou kunnen optreden, kwam het mij van belang voor na te gaan in hoeverre of deze daarbij storend heeft gewerkt, en de groote draaiingen die toen zijn gevonden, daaraan zouden moeten worden geweten.

Voor zoover de methode van den zwarten band in het spektrum aangaat, komt de bedoelde foutenbron hierop neer, dat men, zoodra de intensiteit van het licht aan beide zijden niet gelijk is, geneigd is het midden van den band onjuist in te stellen, en dit te ver naar de donkere zijde te verplaatsen. Men zal toch bij het instellen wel steeds twee punten aan de randen van den band zoeken die gelijke intensiteit hebben, en daar midden tusschen instellen.

Het moet worden opgemerkt dat op deze foutenbron reeds herhaaldelijk de aandacht is gevestigd[4]), ofschoon, voor zoover mij bekend is, een experimenteel onderzoek van de fouten die hierdoor kunnen optreden, het eerst door BATES is uitgevoerd[5]). Eene theoretische afleiding er van zoude mogelijk zijn op de door BATES aangegeven wijze, maar vereischt de kennis van de intensiteitskromme van het spektrum dat, zonder de magnetische draaiing, door den waarnemer wordt gezien. Bovendien zoude men moeten weten, welke intensiteit aan de randen van den band door den waarnemer wordt gebruikt om het midden van den band te bepalen, en vooral deze grootheid zal wel voor een deel van den waarnemer afhangen. Eene experimenteele bepaling is gemakkelijk uitvoerbaar. Men heeft slechts een spektrum met een verplaatsbaren zwarten band voort te

---

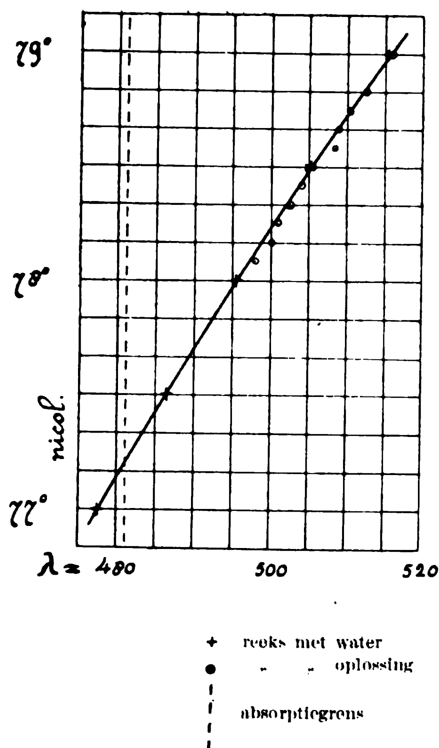
1) BATES. Ann. d. Phys. (4) 12 p. 1091.
2) SCHMAUSS. Ann. d. Phys. (4) 2 p. 280; 8 p. 842; 10 p. 853.
3) BATES. Ann. de Phys. (4) 12 p. 1080.
4) GERNEZ. Ann éc. norm. 1 p. 12 (1864).
VAN SCHAIK. Diss. Utrecht 1882 p. 30.
5) BATES l. c. p. 1086.

brengen, en deze te beschouwen terwijl het licht al of niet door eene absorbeerende stof gaat. De schijnbare verplaatsing van den band nabij de absorptiegrens moet dan onmiddellijk blijken.

Bij mijne metingen met rood bloedloogzout is gewerkt met draaiingen van 11° en hooger. Er is nu genomen een kwartsplaatje van 0.4 mM. dikte, loodrecht op de optische as, waarmede in de nabijheid van de absorptiegrens van de oplossing eene dergelijke draaiing wordt verkregen. Dit plaatje is tusschen twee nicols tusschen den collimator en de proefbuizen geplaatst, die overigens geheel waren opgesteld zooals ze voor het meten van de draaiing in rood bloedloogzout gebruikt zijn. Er zijn nu een aantal instellingen gedaan door draaiing van een der nicols, en wel eene reeks terwijl de proefbuis met eene $^1/_2\,^0/_0$-oplossing van rood bloedloogzout was gevuld, en eene tweede met water in plaats van de zoutoplossing. De calibratie van het spektrum geschiedde evenals vroeger met een kwikbooglamp. De volgende getallen zijn zoo verkregen, als gemiddelden van telkens twee instellingen:

nicol	band met water (λ in $\mu\mu$)	band met oplossing (λ in $\mu\mu$)
83°0′	629^5	630
82°30′	611	612
82°0′	593^5	593^5
81°30′	577	577^5
81°0′	562^5	563
80°30′	549	549^5
80°0′	538	538
79°30′	525	526^5
79°0′	515^5	516
78°50′		512^5
78°45′		510^5
78°40′		509
78°35′		508^5
78°30′	505	505^5
78°25′		504
78°20′		502^5
78°15′		501
78°10′		500
78°5′		498
78°0′	495^5	
77°30′	486^5	
77°0′	477^5	

(absorptiegrens, ongeveer 481)



In nevensstaande figuur is voor beide reeksen een deel dezer aflezingen graphisch weergegeven. De onregelmatige verschillen, die blijkbaar aan waarnemingsfouten zijn toe te schrijven, die in de nabijheid van de absorptiegrens wegens de geringere lichtsterkte iets grooter zullen zijn dan elders, bedragen niet veel meer dan 1 $\mu\mu$. Eene afwijking als door de foutenbron van BATES zou te wachten zijn, zou nabij de absorptiegrens in eene verschuiving van den band naar deze grens toe bestaan moeten, en zulk eene verschuiving wordt door de waarnemingen in het geheel niet aangegeven.

Gaan we na welke schijnbare verplaatsing bij de metingen met rood bloedloogzout had moeten optreden, om de anomale draaiingen te verklaren die bij die metingen zijn gevonden. We vinden deze door een oogenblik te onderstellen dat de draaiing van het zout normaal is, en deze evenredig aan die van water te stellen. Gaan we b.v. uit van de waarde $\varphi_{s\lambda_1} = 7.1$ voor $\lambda_2 = 606$ [1]) en zoeken we de golflengte λ_1 waarbij de band bij de instelling met de oplossing dan had moeten optreden, indien deze zich met water bij $\lambda_2 = 519$ vertoonde, dan vinden we door eene eenvoudige berekening $\lambda_1 = 509$, terwijl waargenomen is $\lambda_1 = 500$. Eene verplaatsing van den band van 9 $\mu\mu$ kan volgens het bovenstaande onmogelijk eene schijnbare zijn. De juistheid der vroeger verkregen uitkomsten wordt dus door de foutenbron van BATES niet aangetast.

---

1) Comm. N°. 76 p. 4; Versl. K. Ak. van Wet. 1901/02 p. 401.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer H. E. J. G. DU BOIS, over: „*Hysteretische oriëntatie-verschijnselen.*"

§ 1. Bij een vroeger onderzoek over allerlei oriëntatie-verschijnselen, die zich bij een zwerm van onderling gelijke en onafhankelijke tollen voordoen [1]), kwam ik tot de volgende slotsom: „Mocht het energie-bedrag niet voor alle tollen hetzelfde, maar b.v. volgens de wet van MAXWELL verdeeld zijn, dan kan door graphische benadering worden aangetoond dat zulks — ook voor het adiabatische geval — tot het wezen der zaak niets afdoet. Ten slotte blijkt dat eene *diapolair* oriënteerende werking een mechanisch even mogelijk en waarschijnlijk verschijnsel is als de vroeger uitsluitend mogelijk geachte *parapolaire.*"

Bij dat onderzoek werd afgezien van eene discussie der bewegingsstabiliteit, daar de toepassing der hiervoor bestaande criteria meestal zeer omslachtig wordt. Die leemte werd nu voor een bijzonder geval aangevuld, waaruit o. a. de mogelijkheid eener derde groep van oriëntatie-verschijnselen bleek, die men *hysteretische* kan noemen. Deze mededeeling bevat een overzicht der verkregen uitkomsten.

Ondersteld wordt een zwerm van zeer vele, elk langs een hoofdtraagheidsas equatoriaal gepolariseerde tollen, waarvan de stabiele veldvrije draaingsassen allen dezelfde richting hebben. Deze staan onder den invloed van een eveneens daarmede gelijkgericht uniform veld, waarvan de intensiteit geacht wordt voldoende langzaam tusschen de grenzen $\pm\infty$ te variëeren.

§ 2. Voor één enkelen tol werden vroeger enkele krommen $\mathfrak{m} = funct(\mathfrak{a}_0)$ graphisch voorgesteld (loc. cit. § 18 en bovenste helft der plaat). Wij bepalen ons hier tot het parapolaire en tevens isokinetische geval, voorgesteld door de gestippelde $\beta\beta$ krommen voor positieve waarden van den traagheids-coëfficient $\mathfrak{k}$. Zij gelden zoowel voor een toenemend als voor een afnemend veld en zijn dus omkeerbare krommen; zij bereiken hun eindpunt M, tevens maximum

---

[1]) Versl. Afd. Nat. **10** 1901/2. p.p. 415, 504, — Notatie:

E_0, Tollings-energie.
K_x, K_y, K_z, Hoofdtraagheids-momenten.
K_Δ, Traagheids-verschil.
Y, Integraalordinaat.
$x = E_0/2E_w$, Abscis.
y, Differentiaalordinaat.
$\mathfrak{H}$, Veldintensiteit.
$\mathfrak{M}$, Polarisatie-moment.
$\mathfrak{a}_0 = \mathfrak{M}\,\mathfrak{H}/E_0$, Argument.
$\mathfrak{k}$, Traagheids-coëfficient.
$\mathfrak{m}$, Oriëntatie-cosinus.
ξ, ν, Hulp-coördinaten.

waarde $\overline{m} = +1$, over 't algemeen reeds voor een eindige waarde der abscis $\mathfrak{a}_0$, t. w. voor

$$\mathfrak{a}_0 = \frac{2\mathfrak{f}}{1-\mathfrak{f}}.$$

Daarbij wordt ondersteld dat de beweging niet reeds te voren labiel werd. Neemt $\mathfrak{a}_0$ nog verder toe, dan zal de alsdan constant blijvende oriëntatie blijkbaar door de rechte $\overline{m} = +1$ worden voorgesteld (verg. diagram A op bijgaande plaat).

Neemt $\mathfrak{a}_0$ ten slotte weer af, dan blijft het afbeeldende punt toch op die rechte, zelfs nadat het tot het punt M is teruggekeerd, waar de rechte aanvankelijk bereikt werd. Deze zal eerst worden verlaten wanneer de daarmede overeenkomende beweging — t. w. de regelmatige tolling om de as van polarisatie — labiel mocht worden. Laat nu de hoofdtraagheids-momenten voldoen aan de voorwaarde

$$K_X < K_Y < K_Z.$$

Dan is zoowel de veldvrije tolling om de Z-as alsook die, welke ten slotte in het veld om de polarisatie-as X plaats grijpt, stabiel; zelfs zonder toedoen van den stabiliseerenden invloed van het — met de polarisatie gelijkgerichte — veld, zoodat dit mag afnemen en nul worden. Zoodra echter het veld van richting verwisselt, komt het tollen in dit „tegenveld" overeen met dat van den gewonen „rechtopstaanden" speeltol, waarvoor de labiliteitsvoorwaarden voldoende bekend zijn, althans in geval van symmetrie [1]).

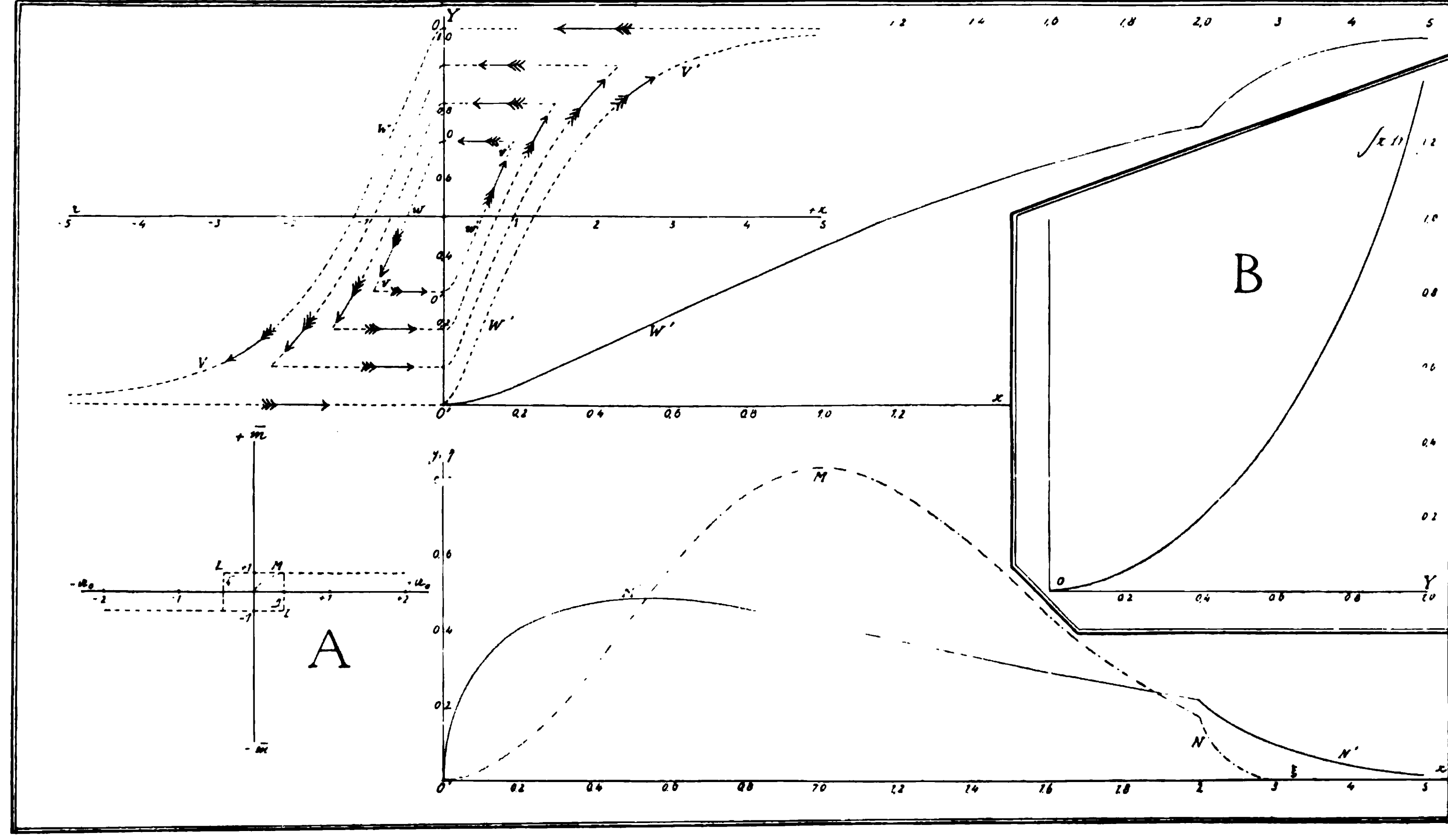
§ 3. Men stelle derhalve in de eerste plaats $K_Y = K_Z - K_\Delta$, waarbij K_Δ een zeer klein positief „traagheids-verschil" voorstelt. Neemt nu de numerieke intensiteit $|\mathfrak{H}|$ van het tegenveld toe, dan kan men aantoonen dat de beweging stabiel is zoolang $|\mathfrak{a}_0| < K_X/2\,K_Z$, maar labiel wordt zoodra $|\mathfrak{a}_0| > K_X\,/\,2\,K_Z$. De abscis

$$|\mathfrak{a}_0|_L = \frac{K_X}{2K_Z} = \frac{1}{2}\,(1-\mathfrak{f})$$

beantwoordt dus aan het „labiliteitspunt" L. Zoodra dit bereikt is, zal de tol „omslaan" totdat de richting der polarisatie weer met die van het veld overeenkomt en het afbeeldende punt zich dus op de rechte $\overline{m} = -1$ bevindt.

Uit een en ander volgt dat onder de gegeven omstandigheden het beloop van het kringproces van oriëntatie, voor een gedeelte althans, niet door een enkelvoudige kromme maar door eene niet omkeerbare lus zal worden voorgesteld. Die lus wordt in den zin der pijltjes doorloopen, en is bij de onderstelde isokinetische onveranderlijkheid

[1]) Verg. o. a. Felix Klein, American Math. Bull. **25** p. 129, 1897.



A
B
V
V'
W
W'
M
N
N'
L
Y
x

der tollings-energie een gesloten kromme. Haar inhoud is gelijk aan de verhouding van den door het veld gedurende één kringproces verrichten arbeid tot de kinetische energie; die arbeid wordt geacht dissipatief te worden omgezet, zoodat laatstgenoemde constant blijft. Men kan hier dus gevoegelijk van eene hysteretische oriëntatie spreken.

Stelt men in de tweede plaats eens $K_X = K_Y + K_L$, dan heeft men met willekeurige benadering traagheids-symmetrie om de Z-as. In dit geval is de veldvrije tolling om de polarisatie-as X reeds ten naastenbij labiel, zoodat het labiliteitspunt L, van links naar rechts schuivende, te dichter bij de ordinatenas zoude komen te liggen naarmate men aan K_Λ eene kleinere waarde toekende. Uit een en ander blijkt dat het labiliteitspunt bepaald wordt door de drie hoofdtraagheids-momenten, zoodat men kan schrijven

$$|\nu_0|_L = funct\,(K_X, K_Y, K_Z)\,, \quad \mathfrak{F}_L = \frac{E_0}{\mathfrak{M}} funct\,(K_X, K_Y, K_Z). \quad . \quad (1)$$

§ 4. Bij de toepassing dezer voor een enkelen tol verkregen uitkomsten op den geheelen hierboven omschreven zwerm moge nu b.v. weer van de wet van MAXWELL voor den omslag der energiën over den zwerm worden uitgegaan; men heeft dan

$$y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x} \sqrt{x}\,; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

daarbij is $x = E_0/2\,E_W$ gesteld, d.w.z. de helft der verhouding van de feitelijke tollings-energie E_0 tot hare het vaakst voorkomende waarde E_W; $y\,dx$ is evenredig met het aantal tollen waarvan de energie tusschen $2\,E_W x$ en $2\,E_W(x+dx)$ ligt. Deze verdeelingsfunctie wordt voorgesteld door de kromme $O'\,M'\,N'$, die voor $x = 0{,}5000$ een maximum bereikt en ten slotte de abscissenas tot asymptoot heeft.

Men kan nu aantoonen dat de oriëntatie van den zwerm bij behoorlijke keuze der coördinaten-schalen wordt voorgesteld door eene lus $O'\,W''\,V''\,O\,W\,V$. En wel op zoodanige wijze dat een harer takken b.v. $O'\,W''$ — rechts van de lus op vijfmaal grootere abscissenschaal geteekend — de integraalkromme is van (2), zoodat

$$Y(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x} \sqrt{x}\, dx. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Ter bepaling hiervan stelle men $x = \xi^2$, dan wordt

$$Y(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi=\sqrt{x}} e^{-\xi^2} \xi^2\, d\xi\,; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

d.w.z. de integraal van de bekende functie

$$\eta = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2} \xi^2 ,$$

ter vergelijking voorgesteld door de kromme $O'MN$.

Door (4) bij gedeelten te integreeren verkrijgt men

$$Y(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{x}} e^{-\xi^2} d\xi - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x} \sqrt{x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

De onbepaalde integraal hierin vindt men in de bekende tabellen. Voor $Y(x)$ vindt men b.v. de bijzondere waarden $Y(\infty)=1$; en voor $\sqrt{x} = 1,0875 = \sqrt{1,1826}$ wordt $Y(1,1826)=0,5000$, zooals ook uit het beloop der kromme OW' blijkt. Haïe graphische differentiatie levert natuurlijk weer de oorspronkelijke kromme $O'M'N'$ op. Wanneer derhalve eene volledige lus met hetzelfde algemeene beloop, maar van eenigszins verschillenden vorm gegeven ware, en alle overige onderstellingen juist waren, dan zoude men door graphische differentiatie van de helft der lus de bijbehoorende verdeelingsfunctie kunnen afleiden. Deze zoude zich dan in bijzonderheden min of meer van de exponentiëel-irrationeele functie (2) kunnen onderscheiden, maar toch over 't algemeen een gelijksoortig beloop moeten vertoonen, t. w. eene toeneming van nul tot een maximumwaarde, gevolgd door eene vermindering met asymptotische toenadering tot de x-as.

§ 5. Beschouwt men nu niet meer een volledig kringproces waarbij het veld tusschen $\pm \infty$ varieert, maar een onvolledig proces tusschen de grenzen $\pm \mathfrak{F}_G$: thans zullen de tollen met aanmerkelijke energie — die waarvoor $\mathfrak{F}_L > \mathfrak{F}_G$ is — op de vroeger behandelde omkeerbare wijze voor oriëntatie vatbaar zijn, maar voor het irreversibele kringproces niet in aanmerking komen. Dit wordt dus door een lusje binnen een beperkter ordinatengebied, b. v. $o'\,w'\,v'\,o\,w\,v$ voorgesteld, waarvan de takken trouwens identiek zijn met de aanvankelijke stukken van de takken der volledige lus.

De bij het isokinetische kringproces door het veld verrichte, dissipatief omgezette arbeid is evenredig met den inhoud der lus

$$\int x\, d\, Y = x\, Y - \int Y\, dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

In diagram B is deze integraal — door graphische integratie verkregen — als functie van Y voorgesteld.

Voor zooverre zich in den zwerm tollen bevinden, die om de een of andere reden enkel aan omkeerbare oriëntatie onderhevig zijn, zal men de hieraan beantwoordende kromme bij de lus moeten super-

poneeren. Volgens de heden gebruikelijke terminologie zal men m. a. w. de lussen moeten onderwerpen aan eene met de ordinaten-as evenwijdige schering van uit de abscissenas tot aan die reversibele kromme; allerlei vervormingen kunnen daardoor ontstaan.

Zijn er tollen, die zich op den duur of bij tusschenpoozen zoo dicht bij elkander bevinden, dat hunne onderlinge oriëntatie t.o. van de door het veld veroorzaakte niet meer te verwaarloozen is — zooals aanvankelijk wèl ondersteld werd — dan zal zulks eveneens eene min of meer ingrijpende vormverandering der lussen ten gevolge hebben, waarvan het bedrag echter moeilijk is na te gaan.

§ 6. Het is nu de vraag, in hoeverre deze beantwoording van een op eenigszins kunstmatige wijze vereenvoudigd statistisch vraagstuk kan bijdragen tot eenig verder inzicht in den aard der ferromagnetisch-hysteretische verschijnselen?

In de plaats der vroegere opvattingen daaromtrent stelde EWING zijne bekende theorie en lichtte die toe met behulp van vernuftige, doch slechts tweedimensioneele modellen, waarbij aan elk magneetje feitelijk één vrijheidsgraad toekwam. Daarbij werd terecht groote nadruk gelegd op hetgeen men de „intermagneculaire oriëntatie" kan noemen; stilzwijgend moest ook hier zekere invloed van een dissipatief agens worden ondersteld.

Sedert deze theorie het licht zag (1890), werd het onderzoek van ferromagnetische stoffen aanmerkelijk uitgebreid; men beschikt nu op veel ruimere schaal over gegevens. O. a. bleek dat zwak ferromagnetische stoffen nog hysteretische eigenschappen vertoonen, waarbij de intensiteit van het coërcitieve veld honderden gauss kan tellen. Hiertoe behoort reeds wolfram- en molybdeenstaal; verder verschillende amalgamen, alliages en verbindingen, waarbij de intermagneculaire oriëntatie uiteraard slechts zeer zwak kan zijn en bij een uitwendig veld van de orde 100 gauss haast niet meer in aanmerking kan komen. Vooral met het oog op dergelijke stoffen blijkt m. i. de noodzakelijkheid om nog andere oorzaken op te sporen, die hysteretische verschijnselen ten gevolge kunnen hebben.

Het valt nu al dadelijk op, dat de hierboven afgebeelde lussen van dezelfde soort zijn als de bekende magnetische, vooral wanneer men deze evenwijdig met de ordinaten-as eene schering doet ondergaan van uit de bovenste begrenzende kromme tot aan eene met de abscissenas evenwijdige rechte. Het is voorloopig niet mogelijk hieromtrent in nadere bijzonderheden te treden, daar het feitelijke magneculaire mechanisme veel ingewikkelder zal zijn dan het hier ondersteldc.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer C. H. BRINKMAN: *„De bepaling van den druk met een gesloten luchtmanometer.”*

Voor de berekening van den druk uit de volume-aanwijzingen van gesloten luchtmanometers kan men gebruik maken van de bekende isothermbepalingen van AMAGAT [1]). In Tableau 5 en 10 worden vier luchtisothermen opgegeven voor drukken, gelegen tusschen 100 en 3000 atm. Voor drukken, kleiner dan 100 atm. dient men te extrapoleeren; ik heb gemeend voor deze extrapolatie gebruik te kunnen maken van de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS

$$p = \frac{(1+a)(1-b_1)(1+\alpha t)}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

wanneer men daarin de b als een functie van het volume beschouwt.

De veranderlijkheid van de b met het volume is op tweeërlei wijzen opgevat, 1°. als een quasi-verandering tengevolge van het gedeeltelijk samenvallen der afstandssferen, 2°. als een reëele verandering door samendrukking.

Aanvankelijk meende ik gebruik te moeten maken van de formule door Prof. VAN DER WAALS in de tweede onderstelling met behulp van de theorie der cyclische beweging afgeleid; VAN LAAR kreeg bij de toetsing dezer formule (Versl. Kon. Akad. Maart 1903) aan de waterstofisothermen van AMAGAT een zeer goede overeenstemming met de waarneming. Bij de berekening ontstaat echter de moeilijkheid, dat voor de juiste bepaling van de constanten b_g en b_0 een vooraf-gaande nauwkeurige kennis van de a noodig is. Daar nu verder nog niet uitgemaakt is, welke van beide oorzaken de veranderlijkheid van de b tengevolge heeft, en het onwaarschijnlijk is, dat bij die veranderlijkheid de eerstgenoemde oorzaak buiten beschouwing zou moeten blijven [2]), heb ik gebruik gemaakt van de formule volgens de eerste onderstelling voor de veranderlijkheid van de b afgeleid:

$$b = b_g \left\{ 1 - \alpha \frac{b_g}{v} + \beta \frac{b_g^2}{v^2} - \gamma \frac{b_g^3}{v^3} + \ldots \right\}$$

Van de elf correctietermen die voor bolvormige moleculen zullen voorkomen [3]), en waarvan slechts de beide eerste berekend zijn, heb ik mij tot drie beperkt. Door vergelijking met de waarden van p en v

[1]) Mémoires sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions. Ann. Ch. Phys. 6e s. 1893.

[2]) Zie hierover VAN DER WAALS, Versl. Kon. Akad. Juni 1903.
„ „ „ , BOLTZMANN Bl. Sept. 1903.

[3]) VAN LAAR, Evaluation de la deuxième correction sur la grandeur b, Arch. Teyler, série II, t. VI 1899.

door AMAGAT bij 15,°7 C. waargenomen, zullen dus waarden van a, b_g, α, β en γ bepaald moeten worden, die tusschen 100 en 3000 atm. de beste aansluiting geven met de waarneming.

Om nu bij de toepassing van de methode der kleinste kwadraten de omvangrijke berekening van vijf normaalvergelijkingen met twintig coëfficienten te ontgaan, heb ik met behulp van aangenomen waarden van α, β en γ de waarschijnlijkste waarden van a en b_g berekend. Hiertoe stelde ik $\alpha = \frac{3}{8}$, welke waarde volgens twee verschillende methoden gevonden is door BOLTZMANN (Gastheorie II, S. 152) en door VAN DER WAALS Jr. (Versl. Kon. Akad. 1902); verder $\beta = 0{,}0958$, welke waarde berekend is door VAN LAAR (l.c.) en overgenomen door BOLTZMANN (Versl. Kon. Akad, Maart 1899); geheel willekeurig stelde ik $\gamma = 0{,}01$ en nam verder als benaderde waarden voor a en b_g aan $a = 0{,}0028$, $b_g = 0{,}0020$ [1]). Zijn nu $\Delta\, a$ en $\Delta\, b_g$ de verschillen tusschen de waarschijnlijkste en de aangenomen waarden van a en b_g, $\Delta\, p$ het verschil tusschen den waargenomen en den met behulp der vijf aangenomen constanten berekenden druk, dan worden de beide normaalvergelijkingen :

$$\Delta\, a\,.\,\Sigma \left\{\frac{\partial p}{\partial a}\right\}^2 + \Delta\, b_g\,.\,\Sigma \left\{\frac{\partial p}{\partial a}\,.\,\frac{\partial p}{\partial b_g}\right\} = \Sigma\, \Delta\, p\,.\,\frac{\partial p}{\partial a}$$

$$\Delta\, a\,.\,\Sigma \left\{\frac{\partial p}{\partial a}\,.\,\frac{\partial p}{\partial b_g}\right\} + \Delta\, b_g\,.\,\Sigma \left\{\frac{\partial p}{\partial b_g}\right\}^2 = \Sigma\, \Delta\, p\,.\,\frac{\partial p}{\partial b_g}$$

Door deze te berekenen voor zeven waarnemingen tusschen 100 en 400 atm. (waar de invloed van de willekeurige waarden γ, β en α nog niet zeer groot is) wordt gevonden $a = 2410$; $b_g = 1906$ [2]).

In de derde kolom van tabel I worden de verschillen van de waargenomen en de met deze nieuwe waarden van a en b_g berekende waarden van p opgegeven in percenten van p ; tot 1000 atm. is de aansluiting bevredigend. Om nu waarden van α, β en γ te vinden, die bij hoogere drukken een betere aansluiting geven, heb ik met behulp van de pas gevonden a uit de toestandsvergelijking de b berekend voor volumina 3209, 2060, 1643 en 1466 (waarbij behooren drukken van 400, 1000, 2000 en 3000 atm. [3]). Schrijven we nu de correctieformule van de b in dezen vorm :

---

[1]) In Cont. I wordt uit de waarnemingen van REGNAULT afgeleid $a = 0{,}0037$, $b = 0.0026$. Vermenigvuldiging met 0,76 bij verandering van de eenheid van druk geeft de boven vermelde waarden.

[2]) De voor a, b en v opgegeven waarden moeten vermenigvuldigd worden met 10^{-6}.

[3]) De waarden van p, door AMAGAT voor verschillende waarden van v opgegeven, zijn tot 1000 atm. ontleend aan zijn „méthode des regards", die van 1000 tot 3000 atm. aan zijn „méthode des contacts électriques."

$$b \cdot \frac{1}{b_g} + \frac{1}{v} \cdot \alpha \cdot b_g - \frac{1}{v^2} \cdot \beta \cdot b_g^2 + \frac{1}{v^3} \cdot \gamma \; b_g^3 = 1$$

dan kunnen met behulp van die vier stellen waarden van b en v uit vier lineaire vergelijkingen met vier onbekenden een b_g, α, β en γ berekend worden, die voor $a = 2410$ bij volumina 3209, 2060, 1643 en 1466 waarden van p geven, die zich volkomen aansluiten aan de waargenomen waarden. Gevonden wordt $b_g = 1863$, $\alpha = 0{,}3616$, $\beta = 0{,}1330$, $\gamma = 0{,}05176$; met behulp van deze waarden van α, β en γ worden nu, door de beide normaalvergelijkingen toe te passen op tien waarnemingen tusschen 100 en 1000 atm., de waarden van a en b_g gezocht, die zich het best aan de waarneming aansluiten. De aldus gevonden waarden en de daarmee berekende afwijkingen van p vindt men in de vierde kolom van tabel I; tot 2000 atm. is de aansluiting nu bevredigend. Verandering van de β en γ alleen kan bij de hoogste drukken verbetering geven. Uit de correctieformule voor de b worden nu met de pas gevonden waarden van a, b_g en α nieuwe waarden van β en γ gevonden, die de aansluiting bij 2000 en 3000 atm. bevredigend maken.

TABEL I.

	a	2410	2358.6	2358.6
	b_g	1906	1852.0	1852.0
	α	0.375	0.3616	0.3616
	β	0.0958	0.1330	0.1325
	γ	0 01	0.05176	0.05083
v	p (15°.7) (waargenomen)	Δp	Δp	Δp
10460	100	0.1	0.2	0.2
5427	200	— 0.1	0.0	0.0
3913	300	0.1	0.2	0.2
3209	400	— 0.2	— 0.2	— 0.2
2822	500	0.4	0.2	0.2
2060	1000	— 0.2	0.1	0.0
1793	1500	— 2.2	0.6	0.4
1643	2000	— 6.4	0.8	0.3
1542	2500	—12.5	0.9	0.2
1466	3000	—21.1	1.0	0.0

Deze waarden en de daarmee berekende afwijkingen van p worden in de vijfde kolom van tabel I meegedeeld. De afwijkingen zijn van dezelfde orde als die, welke Prof. KAMERLINGH ONNES verkrijgt bij de voorstelling van de waarnemingen van AMAGAT door een toestandsvergelijking met zes constanten in reeksvorm (Versl. Kon. Akad., Juni 1901).

Een betrouwbare extrapolatie voor drukken beneden 100 atm. is nu mogelijk geworden; met behulp van de vijf constanten kan bij een temperatuur van 15°,7 C. voor ieder volume de bijbehoorende druk worden berekend.

Bevindt zich de luchtmanometer in een waterbad, waarvan de temperatuur door een thermo-regulateur constant wordt gehouden dan zal men aan een temperatuur van 20° of 25° de voorkeur geven boven 15°,7 C. Het is dus van belang na te gaan, of de toestandsvergelijking ook bij die hoogere temperaturen met dezelfde vijf constanten waarden geeft, die in voldoende overeenstemming zijn met de waarnemingen van AMAGAT. Het is te voorzien, dat dit slechts binnen een beperkt gebied van temperaturen mogelijk zal zijn, immers de uit de isothermen door AMAGAT afgeleide grootheid $\frac{\partial p}{\partial t_v}$ is niet constant, hetgeen er op wijst, dat men door de constanten onafhankelijk van de temperatuur te stellen, geen volkomen aansluiting met de waarneming zal kunnen krijgen.

Met behulp van de formule

$$\frac{\partial p}{\partial t_v} = \frac{(1 + \alpha)(1 - b_1) . \alpha}{v - b}$$

die men uit de toestandsvergelijking afleidt, wanneer men de constanten onafhankelijk van de temperatuur stelt, heb ik voor verschillende volumina de $\frac{\partial p}{\partial t}$ berekend en vergeleken met de door AMAGAT gevonden waarden (l. c. Tableau 26).

In de derde kolom van tabel II vindt men de waarden van $\frac{\partial p}{\partial t_v}$ door AMAGAT uit zijn isothermbepalingen bij 0° en 100° afgeleid, in de vierde kolom worden de berekende waarden opgegeven, en in de vijfde de afwijkingen, uitgedrukt in percenten van $\frac{\partial p}{\partial t_v}$.

Berekent men nu met behulp van de formule voor $\frac{\partial p}{\partial t_v}$ uit den

TABEL II.

v	p (0°) (waargenomen)	$\frac{\partial p}{\partial t_v}$ (0°–100°) (waargenomen)	$\frac{\partial p}{\partial t_v}$ (berekend)	Δ
9730	100	0.462	0.458	0.9
5050	200	1.105	1.073	2.9
3658	300	1.800	1.750	2.8
3036	400	2.470	2.407	2.5
2680	500	3.085	3.042	1.4
2450	600	3.718	3.648	1.9

druk bij 15°,7 den druk bij 25°, dan gaat voor het volume 9730 de afwijking van 0,9 °/₀ in de $\frac{\partial p}{dt_v}$ als een van 0,04 °/₀ in den druk over. Deze afwijking van de p, die aldus ingevoerd wordt is kleiner dan die, welke bij 15°,7 in tabel I opgenoemd zijn; waaruit volgt, dat de nauwkeurigheid der waarden van p bij 25° uit de toestandsvergelijking afgeleid nog van dezelfde orde is als die, welke bij 15°,7 berekend worden.

In tabel III zijn de waarden van p opgegeven, bij temperaturen van 15°,7, 20° en 25° C voor verschillende volumina berekend uit de toestandsvergelijking met de in de vijfde kolom van tabel I vermelde constanten. Om ook voor andere temperaturen den druk te kunnen berekenen, zijn in de vijfde kolom van tabel III de berekende waarden van $\frac{\partial p}{\partial t_v}$ vermeld. (zie tabel p. 763).

Als volumeëenheid is gebruikt het normaalvolume, d. i. het volume, dat de lucht zou innemen bij 0° C. en 1 atm. (0°, 45° N. B.).

Het is dus mogelijk om met de toestandsvergelijking en met waarden voor de constanten α en β, die weinig van de theoretische waarden verschillen, een isotherm over een groot gebied van dichtheden voor te stellen. De afwijkingen van α en β zullen behalve door stelselmatige waarnemingsfouten voornamenlijk bepaald worden door 1°. de niet-bolvormigheid der tweeatomige moleculen, 2°. de mogelijkheid van een gelijktijdige reëele verkleining, die dan tevens de geringe veranderlijkheid van $\frac{\partial p}{\partial t_v}$ zou kunnen verklaren.

In tabel V wordt de invloed der drie termen van de correctie-

TABEL III[1]).

$\frac{1}{v}$	p (15°.7)	p (20°)	p (25°)	$\frac{\partial p}{\partial t_v}$
5	5.28	5.36	5.45	0.018
10	10.54	10 70	10 89	0.037
15	15 79	16.03	16.32	0.057
20	21 02	21 35	21.73	0.076
25	26.24	26.66	27.14	0.096
30	31.45	31.95	32.53	0.116
35	36 65	37 23	37.92	0 137
40	41.84	42.52	43.31	0.158
45	47 02	47.79	48.69	0.179
50	52 21	53.07	54 08	0.201
55	57.40	58.36	59.48	0.224
60	62 58	63 64	64.87	0 246
65	67.78	68.94	70.28	0.269
70	7[illegible].97	74 23	75.69	0.293
75	78.18	79.54	81.13	0.317
80	83.39	84.86	86.57	0.341
85	88.63	90.20	92.03	0.366
90	93 88	95.56	97.52	0.391
95	99.15	100.95	103 03	0.417
100	104.44	106.34	108.56	0.443
105	109 76	111.78	114.13	0 470
110	115.10	117 24	119.73	0.497
115	120.47	122.73	125.36	0.525
120	125.8[illegible]	128.27	131.04	0.554
125	131 33	133 84	136.75	0.583
130	136.82	13[illegible].46	142.52	0.612
135	142.36	145 12	148 33	0.642
140	147.91	150.80	154 17	0.672
145	153 53	156.55	160.07	0.703
150	159 21	162.38	166.05	0.735

1) De rekenfout, die men in de p maakt door voor tusschenliggende volumina lineair te interpoleeren, is kleiner dan 0,01 atm.

formule voor de b voor verschillende dichtheden nagegaan. In de vierde, vijfde en zesde kolom vindt men de waarden, waarmee de b_g afneemt tengevolge van de correctietermen met α, β en γ, uitgedrukt in percenten van b_g; in de zevende kolom vindt men de afname van b_g tengevolge van de drie termen samen in percenten van b_g. In de achtste kolom is de invloed van de afname van b_g op den druk nagegaan; berekent men uit de toestandsvergelijking de p, terwijl men b constant en gelijk b_g houdt, dan zal deze p grooter zijn dan die welke met behulp van de afnemende b berekend wordt. Het verschil tusschen beide is opgegeven in percenten van p. Bij een volume 0,02 zal de afname van b dus reeds in een afname van de p te constateeren zijn.

TABEL IV.

v	p (15°.7)	$\frac{b_g}{v}$	$\frac{\alpha b_g^2}{v}$	$\frac{\beta b_g^3}{v^2}$	$\frac{\gamma b_g^4}{v^3}$	$b_g - b$	Δp
100000	10.54	0.02	0.67	—0.00	0.00	0.67	0.0
20000	52.21	0.09	3.35	—0.11	0.00	3.24	0 4
10000	104.4	0.19	6.70	—0.45	0.03	6 28	2
4504	249.5	0.41	14 87	– 2.24	0.35	12 98	16
2822	499.1	0 66	23.73	- 5.71	1.44	19.46	59
2060	999 9	0.90	32.51	—10.71	3.69	25 49	353
1643	1994	1.13	40.76	—16 84	7.28	31.20	
1466	3000	1 26	45 68	-21.15	10.25	34.78	

Het blijkt, dat voor de kleinste door AMAGAT waargenomen volumina het gebruik van meerdere correctietermen gewenscht zou zijn. Bij grootere volumina hebben ze echter geen invloed, en daar hun theoretische waarden nog onbekend zijn, heb ik gemeend in dit geval met drie termen te kunnen volstaan

Door verschillende waarnemers (o. a. KUENEN, QUINT) is gebruik gemaakt van de luchtisotherm door AMAGAT reeds in 1864 bepaald voor drukken tusschen 25 en 85 atm. en een temp. van 16 C. Als volumeëenheid is daarbij gebruikt het volume bij 16° C. en 1 atm.; om deze uitkomsten dus te kunnen vergelijken met de latere, moeten alle waargenomen volumina vermenigvuldigd worden met 1,05873 terwijl tevens met behulp van de reeds berekende $\frac{\partial p}{\partial t_v}$ uit den druk bij 16° die bij 15°,7 kan berekend worden.

Bij graphische voorstelling van pv als functie van $\frac{1}{v}$ blijkt, dat de laatste waarnemingsreeks, beginnend bij 100 atm. volstrekt niet kan beschouwd worden als een voortzetting van de vroegere reeks, eindigend bij 85 atm., zoodat gelijktijdig gebruik van beide reeksen onmogelijk is.

In de tweede kolom van tabel V staan de uitkomsten van de metingen in 1864 (l. c. Tableau 11), herleid tot 15°,7 C. en tot het normaalvolume als volumeëenheid; in de derde kolom die, welke op de reeds beschreven wijze geëxtrapoleerd zijn uit de waarnemingen van 1893. In de vierde kolom zijn de verschillen in percenten opgegeven.

T A B E L V.

v	p (15°.7) 1864	p (15°.7) 1893	Δp
39820	26.29	26.36	0.27
31790	32.85	32.96	0.33
26440	39.43	39.58	0.37
22610	46.00	46.22	0.48
19760	52.57	52.84	0.51
17550	59.14	59.45	0.53
15790	65.71	66.04	0.50
14340	72.28	72.69	0.56
13140	78.85	79.33	0.61
12140	85.42	85.88	0.53

Om de volgende redenen komen de latere metingen mij nauwkeuriger voor. 1°. De verschillen, die bij de latere metingen gevonden worden tusschen twee reeksen van bepalingen (méthode des regards en méthode des contacts) bedragen bij 15°,7 hoogstens 0,1°/₀. 2°. De bij deze bepalingen gebruikte manometers van DESGOFFE zijn vergeleken en de afwijkingen zijn vooral bij hooge drukken niet groot, terwijl de drukbepaling in 1864 met een 65 meter hoogen open manometer zeer moeilijk is geweest. 3°. Vergelijking van de nauwkeurige waterstofisotherm van SCHALKWIJK (Diss. 1902) met de uit de bepalingen van AMAGAT geëxtrapoleerde waarden geeft verschillen van ongeveer, 0,1 °/₀.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt, namens den Heer A. W. VISSER, eene mededeeling aan over: *„Enzymwerkingen beschouwd als evenwichtsreacties in een homogeen systeem.”*

1. Tal van feiten zijn er, die er op wijzen, dat de reacties door enzymen in 't leven geroepen omkeerbaar zijn. CROFT-HILL [1]) kon een geconc. oplossing van glucose met behulp van maltase voor een deel omzetten in een disaccharide en omgekeerd het disaccharide in glucose. Hij hield het voor maltose, maar later toonde EMMERLING [2]) aan, dat het isomaltose was; het feit blijft echter bestaan, dat maltase een reversibele vorming van polysacchariden in 't leven kan roepen. Onlangs heeft CROFT-HILL [3]) ook nog bewezen, dat uit glucose door middel van maltase een nieuwe, gekristalliseerde biglucose, de revertose ontstaat, terwijl hij de vorming van maltose waarschijnlijk acht [4]). KASTLE en LOEWENHART [5]) en later HANRIOT [6]) vonden, dat het vetsplitsende enzym, de lipase, in staat was de boterzure aethylester te splitsen in boterzuur en aethylalcohol en omgekeerd uit de splitsingsproducten de ester te vormen. EMMERLING [7]) vond de terugvorming van amygdaline uit amandelzuurnitrilglucoside en glucose onder de werking van maltase. E. FISCHER en FRANKLAND ARMSTRONG [8]) maakten met behulp der kefir-lactase uit een mengsel van galactose en glucose een disaccharide, de isolactose, die tot nog toe niet zuiver geïsoleerd kon worden. Dezelfde schrijvers hebben ook gevonden, dat de kefir-lactase een disaccharide vormt uit glucose alleen en emulsine hetzelfde doet uit een mengsel van glucose en galactose.

Uit meerdere door mij genomen proeven meen ik de conclusie te mogen trekken, dat de terugvorming van saccharose tot een zeer klein bedrag uit glucose en fructose door invertase als waarschijnlijk mag worden opgevat, terwijl ik die van salicine uit saligenine en glucose door emulsine als vrij zeker bewezen meen te mogen beschouwen.

Wordt n. m. onder de noodige voorzorgen een $^1/_4$ N. saccharose

---

1) Chem. Soc. **73**, 634 (1898).

2) Ber. **34**, 600, 2206 (1901).

3) Chem. Soc. **83**, 578 (1903).

4) Al deze proeven wijzen er op dat de als maltase beschouwde stof ook nog andere fermenten bevat.

5) Am. Ch. J, **26**, 533 (1901).

6) C. R. **132**, 212 (1901).

7) Ber. **34**, 3810 (1901).

8) Ber. **35**, 3151 (1902).

oplossing [1]) aan de werking blootgesteld van invertase, dan treedt splitsing op in glucose + fructose en de oplossing vertoont een einddraaiing van — 3°.26 [2]).

Wordt een zelfde oplossing door HCl ($^1/_4$ N.) geïnverteerd, dan wordt de einddraaiing — 3°.42.

Een oplossing, die evenveel glucose en fructose [3]) bevat, als na totale inversie ontstaat uit $^1/_4$ N. saccharose oplossing, gaf ook een draaiing van — 3°.42.

Een oplossing, die gelijke hoeveelheden glucose + fructose bevatte en een begindraaiing vertoonde van — 12°.46, gaf, na 2 maanden aan de werking van invertase te hebben blootgestaan, een draaiing van — 12°.29. Deze proeven zijn eenige malen herhaald.

Een $^1/_{16}$ N. salicineoplossing, door emulsine gesplitst in saligenine en glucose, gaf als einddraaiing 1°.03, terwijl een oplossing die evenveel glucose en saligenine bevat, als ontstaan zou na volledige splitsing van $^1/_{16}$ N. salicineoplossing, een draaiing vertoont van 1°.18. Zulk eene oplossing, welke dezelfde hoeveelheid emulsine bevat als de $^1/_{16}$ N. salicineoplossing, gaf, na een maand in de thermostaat te hebben gehangen, 1°.03 als draaiing.

Dat hier salicine ontstaat, dus de reactie omkeerbaar is, kan op de volgende wijze qualitatief worden aangetoond. De glucose werd zooveel mogelijk door vergisting en, na filtratie der oplossing, de saligenine volkomen door uitschudden met ether verwijderd.

De oplossing werd op 't waterbad ingedampt tot een klein volume (5 c.c.). Bij de helft werd een droppel ferrichloride. opl. (1—10) gevoegd; deze gaf geen verkleuring, een bewijs dus dat salegenine afwezig was, daar een spoor van deze stof een blauwe verkleuring doet optreden. De rest werd ingedampt tot droog en gaf met gec. H_2SO_4 een roode verkleuring (Rutiline-vorming). Werd in een kolfje van 50 c.c. gebracht $^1/_2$ c.c. van een 1 pCt. salicine-opl. + 1 gram glucose en de rest aangevuld met een 1 pCt. saligenine-opl., dan kon de 5 mgr. salicine, die daarin aanwezig was, op boven beschreven wijze worden aangetoond. Men moet hierbij vooral zorgen, dat de saligenine geheel uit de vloeistof verwijderd is, daar ook deze stof met gec. H_2SO_4 een roode verkleuring geeft.

---

[1]) Alle oplossingen, waarvan sprake is, bevatten 0.5 % NaFl, om bacteriewerking te voorkomen; ook waren alle apparaten en utensiliën vooraf gesteriliseerd.

[2]) Er werd een polarimeter gebruikt naar LIPPICH. Aflezingen waren tot op 0°.02 nauwkeurig en er werd bij const. temp. gepolariseerd. Alle waarnemingen hadden plaats bij 25°.

[3]) Deze volkomen zuivere suikers heb ik aan de welwillendheid van den Heer ALBERDA VAN EKENSTEIN te danken.

Ik meen dus uit deze proeven de conclusie te mogen trekken, dat de saccharose-splitsing door invertase waarschijnlijk, en die van salicine door emulsine vrij zeker mogen worden opgevat als evenwichtsreactie's.

TAMMANN was, wat de laatste reactie betreft, tot de opvatting gekomen, dat zij wel niet volledig verloopt, echter geen grensreactie is, daar door toevoeging der splitsingsproducten de grens niet terugging. TAMMANN heeft echter niet met steriele oplossingen gewerkt, zoodat, zooals door anderen reeds is opgemerkt, zijne proeven niet afdoende zijn. Ook wijken de door TAMMANN gevonden getallen voor de concentratie in den evenwichtstoestand bij 0° en 25° niet onbelangrijk van de mijne af.

2. Bij dynamische onderzoekingen op het gebied der enzymwerkingen is het reeds spoedig gebleken, dat bepaalde splitsingen niet zoo eenvoudig verloopen als onder den invloed van bijv. zuren het geval is. Hoewel O'SULLIVAN en TOMPSON eerst meenden, dat de hydrolytische splitsing van saccharose door invertase wordt weergegeven door dezelfde eenvoudige formule (voor reactie's van de 1^e. orde) als voor diezelfde splitsing door H-jonen, hebben TAMMANN en DUCLAUX aangetoond, dat zulks geenszins het geval is. Dit is door latere onderzoekingen, vooral van HENRI, bevestigd. Van het systeem saccharose-invertase bleek de reactiecoefficiënt, berekend volgens de logarithmische formule, te stijgen; voor het stelsel salicine-emulsine bleek hij te dalen met den tijd.

TAMMANN komt dan ook tot de conclusie, dat enzymen niet dezelfde wetten als anorganische katalysatoren volgen en dat deze wetten moeilijk zullen zijn te vinden, en DUCLAUX is van meening, dat de wetten der physische chemie op enzymwerkingen niet toepasbaar zijn.

Deze conclusies konden, waar het dynamisch onderzoek op het gebied der fermentwerkingen pas aanving, moeilijk als definitief worden aangemerkt. De uitgebreide onderzoekingen door VICTOR HENRI in 1901 gepubliceerd [1]) en later voortgezet [2]), hebben dan ook bewezen, dat wel degelijk het verloop der fermentwerkingen in formule kan worden gebracht. Opgemerkt is reeds, dat de splitsing van saccharose door invertase sneller verloopt dan met de formule voor reacties van de 1e orde overeenkomt; het lag dus voor de hand hier te denken aan eene versnellende autokatalyse, eene reactie waarvoor OSTWALD [3]) eene formule had opgesteld. HENRI nu heeft dezen

1) Z. phys. ch. 39. 194 (1901).

2) Lois générales de l'action des diasases. Thèses, Paris, Février 1903.

3) Lehrbuch, II, 2, 262.

door OSTWALD aangegeven weg gevolgd en eene empirische formule afgeleid, die bij toepassing op zijne proeven voerde tot coefficiënten, welke als voldoende constant kunnen worden beschouwd voor oplossingen van 0,01 tot 1 maal normaal. HENRI gebruikte hierbij eene opvatting van het mechanisme der invertase-werking, volgens hetwelk het ferment zoowel met de saccharose als met fructose in verbinding zou treden (volgens eene evenwichtsreactie). Door nu voor de evenwichtsconstanten dezer twee reacties verschillende waarden te beproeven, komt hij tot twee getallen, welker invoering in de formule voert tot de bedoelde constanten. Het komt mij voor, dat het mij gelukt is, uitgaande van de experimenteele gegevens van HENRI zelf en van mijne eigene waarnemingen, het bewijs te leveren, dat deze opvattingen van HENRI niet juist zijn.

Onlangs heeft HERZOG [1]) voor de splitsing van salicine door emulsine (waarvoor bij toepassing der formule voor reacties der 1e orde de coefficiënten geregeld dalen) OSTWALD's formule voor reacties met negatieve autokatalyse [2]) toegepast op HENRI's en TAMMANN's proeven over de genoemde splitsing; hij heeft geconstateerd, dat deze formule tot reactiecoefficiënten voert, welke als constanten mogen worden beschouwd. Deze constanten veranderen met de aanvangsconcentratie der salicinoplossingen.

HERZOG merkt echter op, dat de OSTWALD'sche differentiaalvergelijking voor negatieve autokatalytische omzettingen onvolledig is „en het beter ware haar den vorm voor een reactie van hoogere orde te geven". Dit laatste nu was door mij reeds geruimen tijd geleden gedaan.

3. Gegeven het feit [thans wel als vrij zeker vaststaand op te vatten], dat enzymwerkingen evenwichtsreacties zijn, heb ik de theorie dezer omzettingen op andere wijze aangevat als tot nu toe geschied is en eerst formules afgeleid, die het verband aangeven tusschen reactiesnelheid en scheikundig evenwicht. Deze formules wijken af van de tot nu toe voor dit geval gebruikelijke [3]); ik heb ze ontwikkeld zoowel voor mono-, bi- als trimoleculaire evenwichtreacties, ze eerst getoetst aan bekende gevallen (estervorming, de door KÜSTER bestudeerde omzetting [4]) enz.), ook aan de waarnemingen van SCHOORL over de inwerking van suikers op ureum [5]), welke ik zelf heb uit-

[1]) Versl. Kon. Akad. Verg. 31 Oct. '09. p. 486.
[2]) Lehrbuch II. 2. 270.
[3]) OSTWALD's Lehrbuch II, 2, 251, e.v.
[4]) Z. phys. ch. 18, 161 (1895).
[5]) Rec. 22. 31, Dissertatie, 1902.

gebreid en ze vervolgens toegepast zoowel op de waarnemingen van HENRI als op de door mijzelf uitgevoerde reeksen van bepalingen, welke op de saccharose- en salicinesplitsing betrekking hebben. De resultaten van deze toepassing zijn zeer bevredigend. Verder heb ik voor de activiteit der enzymen eene intensiteitsformule kunnen ontwikkelen, waarin behalve de concentraties der oplossingen, de door de proef gevonden constanten voorkomen, en welke n. m. m. een goed beeld geeft van het door vroegere onderzoekers en door mijzelf bestudeerd quantitatief verloop der enzymwerkingen.

4. Deze mathematische afleidingen en de bijzonderheden der overige door mij verkregen resultaten zullen elders uitvoeriger worden gepubliceerd. Alleen zij er nog opgewezen, dat uit mijne proeven kan worden berekend dat, uitgaande van een saccharose-oplossing van 0.5 n. (dus met 171 gr. p. L.), men tot een eindtoestand komt, waarbij nog ruim 1 gr. saccharose aanwezig blijft. De inversie verloopt dus tot een bedrag grooter dan 99 %. Zulks geldt ook voor de salicinesplitsing.

Verder volgt nog uit mijne proeven:

1°. dat de twee fermenten invertase en emulsine in goed gesteriliseerde oplossingen gedurende eenige weken hare activiteit quantitatief onveranderd behouden.

2°. dat de factor voor de verandering der saccharosesplitsing met de temperatuur tusschen 0° en 25° per 10° gemiddeld gelijk is aan 2.

3°. dat door eene temperatuursverandering van 0° tot 25° het evenwicht zeer weinig of in 't geheel niet wordt verschoven, hetgeen, daar het calorisch effect der reactie zeer gering is, geheel met de theorie overeenstemt.

4°. dat bij eene bepaalde temperatuur de concentratieverandering der enzymen geen invloed heeft op het evenwicht, maar alleen op de snelheid; deze laatste is, evenals bij andere katalytische werkingen, recht evenredig met die enzymconcentratie.

5°. dat, zooals ook door HENRI is waargenomen, de intensiteit van de invertase kleiner is, naarmate de hoeveelheid invertsuiker, bij eenzelfde hoeveelheid saccharose, grooter is.

6°. dat de intensiteit niet alleen afhangt van de hoeveelheid invertsuiker, maar ook van de hoeveelheid saccharose, die in de oplossing aanwezig is; zij is kleiner naarmate deze hoeveelheid grooter is.

Deze laatste conclusie komt niet overeen met die van HENRI (Thèses, pag 72), waar hij zegt, dat het toevoegen van saccharose bij het begin van eene reactie geen invloed heeft op de inversiesnelheid,

deze echter bevordert, indien die toevoeging in het midden eener reactie plaats vindt.

7°. dat, zooals trouwens de theorie ook eischt, de teruggang der reacties tusschen glucose en fructose, en tusschen glucose en saligenin, zeer langzaam verloopt en meerdere weken vordert.

De resultaten der door HENRI verrichte proeven passen in de door mij afgeleide intensiteitsformule.

Wiskunde. — De Heer CARDINAAL biedt voor de Werken der Akademie een verhandeling aan van den Heer H. DE VRIES: *„Anwendung der Cyklographie auf die Lehre von den ebenen Curven."*

De Voorzitter benoemt de Heeren CARDINAAL en JAN DE VRIES om daarover in de Februari-Vergadering verslag uit te brengen.

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELEN biedt voor de Werken der Akademie een verhandeling aan van den Heer J. LORIÉ: *„Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen."* V.

De Voorzitter benoemt de Heeren VAN BEMMELEN en SCHROEDER VAN DER KOLK om daarover in de Februari-Vergadering verslag uit te brengen.

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer MARTIN: „Reisen in den Molukken, in Ambon, den Uliassern, Seran (Ceram) und Buru" geologischer Theil 3te Lieferung. Buru und Seine Beziehungen zu den Nachbarinseln"; door den Heer HOLLEMAN de dissertatie van den Heer G. L. VOERMAN: „Een quantitatief onderzoek omtrent VON BAEYERS spanningstheorie"; door den Heer L. BOLK: „Over de physiologische beteekenis van het Cerebellum"; door den Heer J. C. KAPTEYN: „Skew frequency curves in biology and statistics."

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

(10 Februari, 1904).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 27 Februari 1904.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren VAN DER STOK en WIND dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Een voorstel van het Institut de France aan de Internationale Associatie der Akademieën betreffende internationaal seismologisch onderzoek.

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELEN brengt ook namens den Heer SCHROEDER VAN DER KOLK het volgende verslag uit: over eene verhandeling van Dr. LORIÉ: „*Eenige nieuwe grondboringen.*" (V).

In deze verhandeling deelt Dr. LORIÉ op dezelfde wijze als vroeger het onderzoek mede van verschillende grondboringen, die in den laatsten tijd hebben plaats gehad, en waarvan hij de aardmonsters had verworven, te weten:

te Ter Neuzen	tot	eene	diepte	van	24.4	M.
„ Brielle	„	„	„	„	87.5	„
„ Heusden	„	„	„	„	26.0	„
„ Groningen	„	„	„	„	47.1	„

benevens het profiel van eene sluisput te Sas van Gent, diep 11.1 M., die hij bezocht heeft en waarvan hij eene photographische afbeelding heeft opgenomen, welke bij zijne verhandeling is gevoegd.

Evenals bij zijne vroegere onderzoekingen leidt Dr. LORIÉ uit den aard der grondsoorten en uit de daarin door hem gevondene en bestemde fossiele schelpen de dikte der verschillende lagen af, en in hoeverre deze behooren tot de diluviale en tertiaire formatie onder het alluvium. Hij heeft zijn onderzoek verrijkt door de vergelijking der boringen met die welke hij vroeger in naburige streken onderzocht en beschreven heeft, zoo bijv. de boring te Brielle met boringen te Rotterdam, Spijkenisse, Voornsche Kanaal, Gorkum; te Heusden met die te Poederoyen, Andel en Nederhemert — in verband met geologische vraagpunten, waartoe de uitkomsten van het onderzoek aanleiding geven. Voor de boring te Ter Neuzen geeft hij bovendien eene beschrijving van en eene beschouwing over eene 135 M. diepe boring, die vroeger aldaar is verricht, en welke door Belgische geologen beschreven en onderzocht is. De boring te Groningen is vergeleken met een drietal boringen te Assen en eene door Prof. VAN CALKER beschrevene boring, evenzoo te Groningen.

Wij hebben de eer U voor te stellen om deze nieuwe bijdrage tot de kennis der diepere lagen onder onzen bodem in de Verhandelingen der Akademie op te nemen als N°. 33 der mededeelingen door de Geologische Commissie verzameld.

Leiden en *Delft*, Febr. 1904.

J. M. VAN BEMMELEN.
SCHROEDER V. D. KOLK.

De conclusie van het verslag wordt goedgekeurd.

Wiskunde. — De Heer CARDINAAL brengt ook namens den Heer JAN DE VRIES het volgende verslag uit over de verhandeling van Dr. H. DE VRIES: *„Anwendung der Cyclographie auf die Lehre von den ebenen Curven"*.

Ofschoon reeds vroeger, o.a. ook in de Vergadering der Kon. Akademie door Dr. P. H. SCHOUTE (deel VII, 6) en Dr. J. DE VRIES (deel VII, 371, deel IX, 249), toepassingen der cyclographische methoden op het oplossen van vraagstukken, betrekking hebbende op vlakke kromme lijnen, behandeld zijn, meenen we dat dit tot nu toe niet op zoo uitgebreide schaal geschiedde als thans door Dr. H. DE VRIES. Om dit toe te lichten geven we hier terug de grondgedachte, waaruit de geheele verhandeling zich ontwikkelt. De schrijver onderstelt, zoo algemeen mogelijk, een kromme lijn C van den graad μ, de klasse ν, met δ dubbelpunten, $\varkappa$ keerpunten, τ dubbelraaklijnen, ι keerraaklijnen, gaande ε-maal door ieder der absolute cirkelpunten en rakende σ-maal aan de rechte in het oneindige van het vlak. Bij deze kromme C construeert hij het cyclographische oppervlak en wel door in een punt P der kromme het normaalvlak te leggen en hierin de beide rechten te trekken, die met het beeldvlak hoeken van 45° maken. Doorloopt nu P de geheele kromme C, dan beschrijven genoemde rechten een ontwikkelbaar oppervlak, en elk paar heeft tot beeldcirkels, de cirkels die C in P raken. Het eerste deel der verhandeling is aan het onderzoek van dit cyclographische oppervlak gewijd. Dit onderzoek is veelomvattend. Na het ontstaan van het oppervlak nog op een tweede, voor de meetkundige behandeling doeltreffender, wijze te hebben nagegaan, bepaalt de Heer DE VRIES den graad zoowel van oppervlak als van keerkromme, de klasse, het aantal stationaire osculatievlakken en raaklijnen van de laatste, waaruit dan vele kenmerkende getallen voortvloeien. Dit onderzoek is niet alleen omvangrijk, het moet ook met groote omzichtigheid doorgevoerd worden, daar juist uit de algemeenheid der eerste op-

stelling allerlei moeilijkheden voortkomen. Vele eigenschappen toch, die bij krommen van lageren graad wegens het ontbreken van bijzondere punten niet voorkomen, moeten hier nader worden nagegaan, daar het onderzoek in het tegengestelde geval wetenschappelijke waarde zou missen; om dit te staven wenschen we slechts te wijzen op de bezwaren, die te overwinnen zijn bij het in rekening brengen der vroeger genoemde getallen ε en σ. De Heer De Vries was zich van deze bezwaren wel bewust en heeft ze weten te overwinnen. Bij elk onderdeel stonden al de bijzonderheden eener kromme van hoogeren graad hem voor oogen en hij is niet teruggedeinsd voor het opnemen van deze in zijne studiën.

Op de bepaling der kenmerkende getallen volgt nu een dieper indringen in de eigenschappen van het oppervlak; het omvat de studie der keerkromme en der evoluten der vlakke kromme, waaraan zich eene studie der kromtecirkels verbindt. Opmerkende, dat de dubbelkromme bestaat uit de gegeven kromme C, de $(\nu-\sigma)$-voudige kegelsnede K_{∞} en eene restkromme, bestudeert de schrijver deze laatste en leidt hij uit hare eigenschappen overeenkomstige eigenschappen van rakende cirkels af. Daaronder nemen dan de veelvoudig rakende cirkels eene ruime plaats in.

Terwijl in het eerste gedeelte voornamelijk het cyclographisch oppervlak zelf beschouwd wordt, houdt het tweede zich met de toepassingen bezig. Daaronder verstaat de schrijver de afleiding van verdere aantallen, die in betrekking staan tot de cirkels, welke de kromme C onder voorgeschreven voorwaarden aanraken. Het eerst komen aan de orde de cirkels, die door een gegeven punt gaan, het stelsel der kromte- en der dubbelrakende cirkels, benevens de cirkels die, door twee gegeven punten gaande, C aanraken.

Nadat alzoo de cirkels beschouwd zijn, die door gegeven punten gaan, wordt deze voorwaarde vervangen door die der aanraking eener rechte lijn en behandelt de schrijver den tangentiaalindex van het stelsel der kromtecirkels en dat der dubbelrakende cirkels, waaraan zich verbindt de studie der daarbij voorkomende parallelkrommen; de beschouwing der cirkels, welke de C en twee rechte lijnen raken, of van die, welke eene rechte lijn aanraken en door een gegeven punt gaan.

Bij de voortzetting zijner verhandeling plaatst de schrijver zich doorgaande op een meer algemeen standpunt; zoo volgen op de cirkels, die door punten gaan of rechten aanraken, diegene die, behalve de kromme C, een of twee cirkels aanraken, waarbij dan weder de kromte- en dubbelrakende cirkels in het bijzonder beschouwd worden. Ten slotte komt het algemeenste geval aan de orde: de cirkels welke

twee krommen tegelijk aanraken. Het beste inzicht in den aard en omvang dezer studie verkrijgt men wellicht, wanneer men de problemen nagaat, die zich bij dit laatste geval voordoen, waarom we hiervan de volledige opsomming geven. Het aantal der kromtecirkels van de eene kromme C, die de tweede kromme C_1 aanraken; aantal der cirkels die C enkelvoudig C_1 dubbel raken. Klasse van de meetkundige plaats der middelpunten van het stelsel. Aantal der punten, die middelpunten zijn van twee verschillende, de beide krommen enkelvoudig rakende cirkels. De beide indices van het stelsel.

De verhandeling wordt besloten door de behandeling van het vraagstuk van APOLLONIUS voor drie gegeven willekeurige krommen.

Het hier gegeven overzicht van de ons aangeboden verhandeling toont dat de schrijver een zeer omvangrijken arbeid ondernam, waarvan de volvoering eigenaardige moeilijkheden aanbood, dat hij er in slaagde deze te overwinnen en alzoo vele belangrijke uitkomsten verkreeg. We voegen er bij, dat hij zooveel mogelijk deze uitkomsten controleerde door gedurig zijne algemeene formulen aan bijzondere gevallen te toetsen en als proef op de som de bekende uitkomsten voor die eenvoudiger gevallen verkreeg. Reeds om die redenen alleen zouden we vrijheid vinden zijn werk aan te bevelen voor opname in de verhandelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen. Toch wenschen we nog op een andere verdienste te wijzen.

Het is nu meer dan twintig jaren geleden (1882) sedert WILHELM FIEDLER zijne cyclographie schreef, deze toepaste op cirkelbundels en cirkelnetten, op cirkels en bollen, die elkander onder gegeven hoeken snijden en daaruit afleidde eene theorie der kegelsneden en kwadratische omwentelingsoppervlakken in verband met cirkel- en bolstelsels. Hij betoogde, dat de kiem der methode in JACOB STEINER's werken te vinden was, en beschouwde haar als een der schoonste onderdeelen der beschrijvende meetkunde. Toch mag niet gezegd worden, dat zij tot die methoden behoort, welke na dien tijd het veelvuldigst toegepast werden, en zoo is wellicht bij velen de meening ontstaan, dat zij in hare toepassingen beperkt is. De verhandeling van Dr. H DE VRIES levert een bewijs van hare vruchtbaarheid en we mogen wel aannemen, dat dit de grondgedachte was, die hem zijn arbeid in de pen gaf. Ook daarom bevelen wij zeer aan deze verhandeling in de werken der Akademie op te nemen, terwijl we ten slotte een woord van waardeering uiten over den helderen vorm, waarin het geheel gebracht is.

J. CARDINAAL.
J. DE VRIES.

Februari 1904.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN doet, mede namens den Heer L. K. WOLFF, eene mededeeling over de vraag: *„Kan door toepassing der optische methode van* TYNDALL *de aanwezigheid der moleculen in oplossingen worden aangetoond?"*

(Medegedeeld in de vergadering van 30 Januari 1904).

1. Eenige jaren geleden heeft W. SPRING in eene belangrijke verhandeling [1]) over de lichtdiffusie door oplossingen een middel ontdekt om optisch ledige (waterige) oplossingen te bereiden, vloeistoffen dus, waarin een bundel van intens licht, welke er doorheen wordt geworpen, onzichtbaar is. Het gold hier dus de uitbreiding op vloeistoffen van de proef, welke reeds lang geleden TYNDALL op gassen had toegepast. SPRING bereikte zijn doel door in eene vloeistof een colloïdaal praecipitaat van een onoplosbaar metaalhydroxyd te doen ontstaan en daarna de vloeistof, van de lucht afgesloten, te doen bezinken; de fijne stofdeeltjes, die altijd in water (ook na distillatie) aanwezig zijn, worden dan door het colloïdale praecipitaat omhuld en bij het bezinken medegevoerd.

SPRING heeft nu met oplossingen van zouten en van colloïdale stoffen in water een groot aantal proeven genomen en hierbij die van LINDER en PICTON (aan wie het bereiden en dus het bestaan van optisch ledige vloeistoffen onbekend was) herhaald, gecorrigeerd en uitgebreid. Hij bewijst nu, dat de oplossingen van de zouten der alkaliën en aardalkaliën optisch ledig kunnen worden verkregen [2]), dat echter onder die der lichte en zware metalen meerdere voorkomen ($FeCl_3$, $Al(SO_4)^3$, $CuSO_4$, Cr-, Pb- en Hg-zouten), die een lichtschijn vertoonen, welke bij grootere verdunning toe-, bij toevoeging van zuren afneemt. Dat hier de bekende hydrolytische dissociatie in 't spel is, waarbij metaalhydroxyden of basische zouten onstaan, zonder, dat bij beschouwing in het gewone daglicht eene troebeling merkbaar is, wordt door SPRING nader betoogd en bewezen; zoo ook, dat men hier met ultramicroscopische deeltjes te doen heeft, wier aanwezigheid het microscoop, op de gewone wijze toegepast, niet verraadt, met „onvolmaakte" oplossingen dus, ook, daar waar men ze niet vermoedt [3]).

---

[1]) Recueil d. Pays-Bas et de la Belgique **18**. 153. 231. (1899).

[2]) Deze bezitten dus, zooals S. opmerkt, tegenover een lichtstraal eene homogeniteit gelijk aan die van een gas.

[3]) L'hydrate du métal, bien que tenu encore en solution, a repris suffisamment d'individualité pour que l'homogénéité de la solution soit rompue (l. c. p. **245**).

Bij het onderzoek van „eigenlijke" colloïdale oplossingen (solutions colloïdales proprement dites) bevestigt SPRING de onderzoekingen van PRANGE over het colloïdale zilver [1]) en die van LINDER en PICTON en breidt deze nader uit. Hij stelt dus ook vast, dat al deze oplossingen met een bundel of kegel van intens licht onderzocht, een sterken lichtschijn geven, in werkelijkheid dus troebel zijn en als niet homogene of onvolmaakte oplossingen moeten worden opgevat.

SPRING meent nu, op grond van zijne proeven, de in de laatste jaren herhaaldelijk besproken vraag naar de natuur der colloïdale of pseudo-oplossingen in dien zin te mogen beantwoorden, dat de laatste oplossingen met een sterken lichtbundel onderzocht, altijd een lichtreflex of lichtdiffusie vertoonen, terwijl de „ware" oplossingen optisch ledig kunnen worden verkregen [2]).

2. In eene discussie over de vraag naar het karakter der colloïdale oplossingen, in 't bijzonder die van goud, tusschen STOECKL en VANINO [3]) eenerzijds, en ZSIGMONDY [4]) anderzijds, verdedigde de laatste de meening, dat het hier „werkelijke, geheel homogene oplossingen" gold, terwijl de eerste (evenals bijv. BREDIG) deze „oplossingen" als suspensie's beschouwde. Ik heb er toen ter tijde de aandacht op gevestigd, dat deze vraag een ander karakter aanneemt, indien men de afmetingen, die de deeltjes, in sommige z.g. pseudo-oplossingen aanwezig, hoogstens kunnen bezitten, vergelijkt met die der werkelijke moleculen [5]). Op twee verschillende wijzen, langs physischen en chemischen weg, kan men de grootte der in colloïdale oplossingen aanwezige deeltjes schatten; deze schattingen nu voeren tot een zelfde resultaat, tot de conclusie n.l., dat hun diameter hoogstens 5 $\mu\mu$, meestal minder, bedragen moet. Bedenkt men nu, dat de diameter der moleculen van eene orde van grootte is, welke slechts ongeveer tienmaal kleiner is, dan die der grootste in pseudo-oplossingen aanwezige deeltjes, en neemt men tevens in aanmerking, dat de afmetingen van de moleculen van lichamen met groot moleculair gewicht die van de deeltjes in sommige pseudo-oplossingen aanwezig zullen moeten naderen, dan treedt de moeilijkheid, die ligt in het maken eener scherpe scheiding, te voorschijn en komt men vanzelf tot de

---

1) Rec. 9. 121. (1890).

2) Men zie ook SPRING's verhandeling „Sur la floculation des milieux troubles" en de daarbij gevoegde literatuuropgave: Rec. 19. 204. (1900).

3) Z. phys. Ch. 30. 98. 34. 378.

4) Z. phys. Ch. 33. 63.

5) Rec. 19. 251. (1900). Vergadering van het Amsterdamsch genootschap van Nov. 1898.

opvatting, dat zulk eene scheiding in werkelijkheid misschien niet zal bestaan.

De moeielijkheid, welke zich hier voordoet, is dezelfde als die, welke ligt opgesloten in de vraag, welke de physische definitie is van het begrip phase, of waar de scheiding ligt tusschen de begrippen homogeen en niet-homogeen in den zin waarin GIBBS deze in zijn phasenleer bezigt. Zooals bekend is, heeft men o.a. als criterium voor eene scheiding dier begrippen het al of niet optreden van oppervlaktewerkingen tusschen de „opgeloste" stof en het oplosmiddel voorgesteld. De vraag blijft dan echter bestaan: hoe groot moeten de afmetingen der „opgeloste" deeltjes zijn ten opzichte van die van het milieu, waarin zij aanwezig zijn, opdat die oppervlaktewerkingen merkbaar worden? Bestaat ook hier continuiteit? Ontsnapt ons niet hier de scheiding tusschen de begrippen vast en vloeibaar, welke begrippen dan ook op de moleculen zelve niet toepasbaar zijn?

Aan 't einde dezer publicatie heb ik medegedeeld, dat ik mij met proeven bezighield om te trachten, door toepassing van TYNDALL's en SPRING's methoden het bestaan eener continuiteit tusschen ware en pseudo-oplossingen al of niet aan te toonen. Wanneer de scheiding, die SPRING tusschen deze twee oplossingen aannam, niet bestond, dan moest het dus mogelijk zijn „ware" oplossingen te bereiden, in de eerste plaats van stoffen met hoog moleculair gewicht, bevrijd van zwevende deeltjes, en toch niet optisch ledig, waarin een sterke lichtkegel dus wel een zichtbaren lichtschijn te voorschijn riep, terwijl dan tevens het door dien lichtschijn loodrecht op zijne richting uitgestraalde licht moest zijn gepolariseerd.

3. Terwijl ik met deze proeven bezig was, verscheen eene nieuwe verhandeling van SPRING over het onderzoek van door metalen gekleurd glas volgens de optische methode. [1])

Behalve met door koper, zilver en andere metalen gekleurd glas heeft S. zich in de eerste plaats bezig gehouden met het goud- of robijnglas. Bekend is het, dat dit glas wordt verkregen door toevoeging aan de gesmolten massa van enkele tienduizendste deelen aan goudchloride. Men krijgt eerst een niet gekleurd glas; wordt dit langer verhit dan treedt een roze kleur op, die overgaat in de prachtige roode kleur van het robijnglas. Houdt men het glas nog langer gesmolten dan wordt de kleur blauw, vervolgens bruin, totdat eindelijk puntjes van metallisch goud optreden en een met het bloote oog zichtbare troebeling merkbaar wordt.

---

[1]) Recueil **19**. 339. (1900). Sur l'illumination de quelques sortes de verre.

Bij het optisch onderzoek nu, bleek, dat het eerste glas vrij wel optisch ledig was, dat in het roze glas een lichtschijn waarneembaar werd, terwijl deze in de andere glazen in de genoemde volgorde in intensiteit toenam. S. trekt hieruit direct de conclusie, dat in het eerste, ongekleurde glas de goulddeeltjes, die bij de temperatuur van het gesmolten glas uit het goudchloride direct moeten zijn ontstaan, nog zoo klein zijn, dat zij geen diffractie van het licht (van de sterkte zooals hij het bezigde) te voorschijn roepen [1]), deze althans niet merkbaar is, terwijl zulks voor de gekleurde glazen wel het geval is. De gouddeeltjes hebben dan in het blauwe en bruine glas grootere afmeting dan in het eigenlijke robijnglas [2]).

Er verdient nog even op gewezen, dat SPRING in deze laatste verhandeling zijne vroeger uitgesproken meening, volgens welke het al of niet optreden van een inwendigen lichtreflex een criterium zijn zoude om tusschen pseudo- en ware oplossingen te onderscheiden, heeft laten vallen. Hij laat thans de mogelijkheid gelden, dat de door hem bereide optisch ledige vloeistoffen, al zijn zij dan bevrijd van daarin zwevende deeltjes, zulks slechts zijn voor het licht van de intensiteit, zooals hij het ter beschikking had, en dat dus voor een licht van zeer groote intensiteit geen optisch ledige stoffen bestaan, daar dan het licht „se réfléchirait sur les molécules elles-mêmes".

4. De interessante onderzoekingen van SIEDENTOPF en ZSIGMONDY [3]) over het zichtbaar maken en de grootte van ultramicroscopische deeltjes in het bijzonder in goud-robijnglazen, moeten als eene zeer

---

1) SIEDENTOPF en ZSIGMONDY vergelijken het in dat glas aanwezige goud met in water opgeloste rietsuiker. (Ann. der Phys. **10**. p. 30. (1903)).

2) Ik heb in een vroeger onderzoek over den physischen toestand van, in een gelatineoplossing gevormde, onoplosbare stoffen (Recueil **19**. 236. (1900), zie Versl. K. Akad. Juni 1898) ook het robijn-gelatine bereid, geheel vergelijkbaar met het robijnglas. Wanneer men dit meer of minder lang gesmolten houdt kan men bij stolling ook verschillende goud-gelatines verkrijgen, zoo bijv. blauw gekleurde, en ook gelatines die bij doorvallend licht helder rood en bij opvallend licht troebel zijn. Deze veranderingen, die bij robijn-glas en bij robijn-gelatine optreden, zijn zooals ik nader heb betoogd, geheel vergelijkbaar met het rijpen van de broomzilver-gelatine van de photografische plaat. Ook hier krijgt men bij het mengen van de bromide- en zilveroplossing eerst een geheel doorzichtige heldere gelatine; laat men deze staan of houdt men ze langer gesmolten dan treedt door het samentreden der eerst gescheiden AgBr-moleculen langzamerhand een zichtbare troebeling, (en daarmede tevens de lichtgevoeligheid) op.

Voor het zichtbaar optreden van de, bij de ontleding van het vrije thiozwavelzuur gevormde, zwavel geldt eenzelfde voorstelling. (HOLLEMAN, Rec. **14**. 71, Z. f. phys. Ch. **17**. 753, LOBRY DE BRUYN, Rec. **19**. 242, Ber. **35**. 1079).

3) Ann. des Phys. **10**. 1. (1903).

belangrijke uitbreiding van SPRING's laatste onderzoek beschouwd worden. Zij hebben de nevelachtige lichtreflex, door intens licht in robijnglas te voorschijn geroepen, door beschouwing met het microscoop in lichtende puntjes opgelost, evenals, zooals COTTON en MOUTON [1]) het zoo juist uitdrukken, de astronoom met zijn kijker den melkweg of sommige nevelvlekken als sterrenhoopen waarneemt. S. en Zs. hebben door het tellen der lichtende goudpuntjes, in verband met het bekende goudgehalte der glazen, de afmetingen der deeltjes kunnen berekenen en zijn hierbij gekomen tot op diameters van 4 à 7 $\mu.\mu$. Zooals reeds opgemerkt werd, komt men langs verschillende wegen voor den diameter der deeltjes, aanwezig in pseudo-oplossingen, tot een zelfde maximumwaarde.

5. Bij den aanvang mijner proeven in 1900 heb ik, na het verschijnen van SPRING's eerste verhandelingen, zijne waarnemingen herhaald en door vergelijkende proeven vastgesteld, dat men het best en het snelst optisch ledige oplossingen kan verkrijgen door gebruik te maken van zinkhydroxyde. Hierbij werd aan het water of de oplossingen eerst eene afgemeten hoeveelheid eener oplossing van zinkchloride of -bromide toegevoegd en deze met de aequivalente hoeveelheid natronloog omgezet. Nadat de goed gesloten fleschjes, waarin zich de vloeistoffen bevonden, om de vloeistof in rotatie te brengen, krachtig in de rondte gezwaaid waren, werden zij neergezet; na enkele dagen, bij geconcentreerde oplossingen eerst na langeren tijd, had het hydroxyde zich gedeeltelijk afgezet, zoodat de bovenstaande vloeistof met een kegel van electrisch licht gemakkelijk kon worden onderzocht. Hierbij bleek, in overeenstemming met wat SPRING zegt, dat water, zoowel als waterige oplossingen van anorganische zouten (waaronder NaBr en $BaBr_2$) optisch ledig kon worden verkregen; ook ureum gaf geen lichtschijn, wel echter trad een duidelijke lichtreflex op bij met zinkhydroxyde behandelde oplossingen van rietsuiker en van raffinose; het door den lichtbundel loodrecht op zijne richting uitgezonden licht was gepolariseerd en de uitdooving was volkomen of bijna volkomen [2]). Eenige proeven met oplossingen in methyl- en aethylalcohol gaven geen scherp resultaat, het gelukte mij toen niet deze vloeistoffen (met behulp van $ZnBr_2$ en alcoholische kali) volledig optisch ledig te verkrijgen. Wel kon worden geconstateerd, dat in eene eveneens met $ZnBr_2$ en alc. kali behandelde verzadigde

[1]) C. R. **136**. 1657 (1903). Rev. G. d. Sc. 1903. 1184.

[2]) Een groote hoeveelheid der rietsuiker-oplossing werd onder toevoeging van wat zwavelzuur ingeascht; in de asch kon de aanwezigheid van zink niet worden aangetoond.

oplossing van NaJ in aethylalcohol een sterker lichtschijn — welke gepolariseerd licht uitzendt — optrad, dan in alcohol alleen.

Ik heb toen ter tijde deze waarnemingen niet gepubliceerd omdat ik ze eerst op uitgebreider schaal wenschte te herhalen; gemeenschappelijk nu met den Heer L. K. WOLFF heb ik, sedert ongeveer driekwart jaar, deze proeven kunnen voortzetten. Hunne wijze van uitvoering moge nu eenigszins uitvoeriger worden besproken.

6. De proeven werden genomen met fleschjes van 100 of 50 ccm. inhoud; voor die met kostbare of moeilijk toegankelijke stoffen (bijv. raffinose) werden fleschjes van 30 ccm. gebezigd. Van de zinkchloride-oplossing (1.33 norm.) werd per fleschje van 100 ccm., dat eerst met de te onderzoeken vloeistof voor ongeveer $^3/_4$ gevuld was, 9 ccm. genomen; vervolgens werd de aequivalente hoeveelheid (5.4 ccm.) der NaOH-opl. (2.22 norm.), terwijl de vloeistof voortdurend in roteerende beweging werd gehouden, langzaam toegedruppeld; dan werd het fleschje bijna geheel aangevuld en eindelijk even geschud. Voor elke proef werden telkens 5 à 7 fleschjes met denzelfden inhoud gereed gemaakt; nadat deze een of meerdere dagen hadden gestaan, was het zinkhydroxyde voor de helft of twee derde bezonken en kon de bovenstaande heldere vloeistof voor waarnemingen gebruikt, d.w.z. vergeleken worden met op gelijke wijze behandelde fleschjes met het oplosmiddel alleen.

Omtrent de bereiding der proeffleschjes valt op te merken, dat een zeer geringe overmaat van alkali het colloïdale praecipitaat langzamerhand in den kristallijnen toestand overvoert. Het gevolg hiervan is, dat de oplossingen niet optisch ledig worden of blijven. Het beste resultaat werd verkregen als al het zink werd gepraecipiteerd en de vloeistof neutraal, hoogstens even alkalisch, reageerde. [1])

Daar, naar 't schijnt, bijna alle organische stoffen, welke door een intens licht worden beschenen, fluoresceeren, werd bij proeven met deze lichamen (als opgeloste stof of als oplosmiddel) de lichtbundel door middel van eene pikrinezuuroplossing geel gekleurd.

Het resultaat onzer proeven is nu, wat anorganische zouten in water opgelost betreft, weer in overeenstemming met dat van SPRING. Deze oplossingen zijn, bij gebruik van licht van de intensiteit zooals een DUBOSlamp dit levert (stroom van ± 70 volt), optisch ledig. Hetzelfde gold eveneens voor 10 % oplossingen van ureum, acetamid,

---

1) Men verkrijgt ook optisch ledig water indien men geel bloedloogzout en zinkchloride bezigt; men neme dan echter $^1/_{10}$ der hoeveelheden welke bij gebruik van natron noodig zijn; ook moet eerst het geel bloedloogzout toegevoegd en daarna de aequivalente hoeveelheid zinkchloride-oplossing toegedroppeld worden, niet omgekeerd.

methyl- en aethylalcohol in water; ook bij propyl- en isobutylalcohol in water werd niet met zekerheid een inwendige lichtreflex waargenomen.

Daarentegen vertoont eene 6°/₀ oplossing van rietsuiker ($C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342) (met zinkchloride en natron behandeld) een zwakken lichtschijn, die gepolariseerd licht uitzendt; deze is voor oplossingen van 16 en 25°/₀ iets sterker. Eveneens werd een lichtreflex waargenomen in oplossingen met 5, 10 en 15°/₀ raffinose ($C_{18}H_{32}O_{16}$ = 504). Deze proeven zijn met hetzelfde resultaat eenige malen herhaald en bevestigen de proeven vroeger reeds genomen [1]). Aangezien nu in oplossingen, welke 5 à 10°/₀ saccharose of raffinose bevatten, blijkens kryoscopische bepalingen, de moleculen als zoodanig aanwezig zijn, zoo mag naar het ons voorkomt de conclusie getrokken worden, dat zij in water opgelost, hunne tegenwoordigheid verraden door diffractie van het licht van een intense lichtbron afkomstig; het bij die diffractie uitgezonden licht is dan gepolariseerd.

7. Goed gekristalliseerde, in voldoende hoeveelheid verkrijgbare stoffen, met mol. gew. hooger dan dat van raffinose, in water oplosbaar en tegenover zinkhydroxyde indifferent, hebben wij niet gevonden [2]). Wel hebben wij met het gekristalliseerd phosphormolybdeenzuur, een complex zuur van de samenstelling P_2O_5, 24 MoO_3 (met een mol. gew. van ± 3600), eenige proeven gedaan. Hierbij werd de bij beschouwing in het daglicht volkomen waterheldere oplossing vergeleken met het water, waarmee zij bereid was. Terwijl het laatste een vrij zwakken lichtschijn vertoonde, afkomstig van de daarin zwevende ultramicroscopische deeltjes, trad bij de oplossing van het phosphormolybdeenzuur een sterkere lichtschijn op. Het komt ons waarschijnlijk voor, dat men hier heeft te maken met eene hydrolitische dissociatie en niet met een door de moleculen zelve veroorzaakte diffractie, omdat de waterige oplossing van het zuur, zooals bekend is, langzaam vrij molybdeenzuur afzet. Wij hebben overigens niet, zooals SPRING, bij sommige metaalzouten, een sterker worden van den lichtreflex met de verdunning, door toenemende hydrolyse veroorzaakt, opgemerkt.

---

[1]) Ook met geconcentreerde oplossingen van glucose werd een lichtschijn verkregen. In dergelijke oplossingen kunnen ook associatie's der moleculen met die van 't oplosmiddel of onderling voorkomen.

[2]) Met eene geconcentreerde oplossing van geel bloedloogzout (m. gew. 316), waarin door toevoeging van een weinig zinchloride een colloïdaal praecipitaat werd te voorschijn geroepen, werd geen resultaat verkregen. Het praecipitaat werd n.l. kristallijn en bezonk niet volkomen.

Onder de in organische vloeistoffen oplosbare lichamen waren echter wel meerdere te vinden, welke eenig resultaat beloofden. Wij hebben daarom nog eenige proeven verricht met de benzoylesters van manniet, dulciet en raffinose [1]) en met tristearine, stoffen met molec. gew. van ± 800 tot 1300. Als oplosmiddelen hebben wij methylalcohol, chloroform en azijnester gebezigd; daar wij geen middel bezaten om deze vloeistoffen van daarin zwevende deeltjes te bevrijden, hebben wij vergelijkende proeven moeten nemen met de oplossing en het oplosmiddel, beide door gehard filtreerpapier gefiltreerd. Opmerking verdient, dat de door ons gebruikte azijnester slechts een zeer zwakken lichtschijn vertoonde. Om fluorescentie zooveel mogelijk op te heffen, maakten wij van geel licht gebruik.

Het resultaat der proeven, waarbij oplossingen werden gebezigd van 1 à 5°/₀, was in geen der gevallen twijfelachtig; de lichtschijn, in de oplossingen gevormd, was zeer duidelijk sterker; soms, zooals bij tristearine en de benzoylraffinose, belangrijk sterker, dan de in 't oplosmiddel optredende reflex. Ook bleek het zijdelings teruggekaatste licht gepolariseerd te zijn [2]).

Wij meenen uit onze proeven de conclusie te mogen trekken, dat de in den titel gestelde vraag bevestigend moet worden beantwoord en, dat dus „ware" oplossingen van stoffen met groot moleculairgewicht in staat zijn diffractie van het licht te voorschijn te roepen. Dit wijst dus op eene continuiteit tusschen ware en z.gn. pseudo-oplossingen.

In eene onlangs verschenen belangrijke verhandeling: „Eine Theorie der Kolloïde und Suspensionen" komt nu J. BILLITZER [3]) langs geheel anderen weg tot dezelfde conclusie, nl. dat er eene continuiteit bestaat tusschen suspensie's, colloidale oplossingen en ware oplossingen. Aangezien hij aanneemt, dat de in colloidale oplossingen aanwezige deeltjes jonen uitzenden, (door hem voor de platinaoplossing bewezen) breidt B. deze continuiteit ook uit tot de oplossingen der electrolyten. Zijn resultaat is dus met het onze in overeenstemming.

ARTHUR MÜLLER heeft voor eenige maanden [4]) eene klassificatie der

---

[1]) Het raffinosederivaat wordt in de literatuur als octobenzoaat beschreven; of er werkelijk acht benzoylgroepen in voorkomen, schijnt ons nog onzeker. De twee andere zijn hexabenzoaten. Voor het tristearine werd door vriespuntsverlaging in chloroform gevonden (4,515 gr. p. 100 gr. $CHCl_3$, verlag. 0,187°) 867, ber. 866.

[2]) Bij beschouwing door een nicol verdween de lichtreflex meestal niet geheel. De vraag doet zich dus voor, of, niettegenstaande geel licht gebruikt werd, toch nog eene fluorescentie optrad of anders elliptische polarisatie.

[3]) Z. f ph. Ch. **45**, 307, 324, (1903).

[4]) Z. f. anorg. Ch. **36**, 340, (1903).

colloiden gegeven, waarin hij eene scheiding maakt tusschen „Suspensionen feiner Teile”, bijv. van metalen en „Lösungen hochmolecularer Verbindungen”, bijv. van eiwitten, zetmeel, dextrine. De eersten zouden geen osmotischen druk uitoefenen en niet diffundeerbaar zijn; de laatsten wel, echter in geringe mate. Hoewel MÜLLER spreekt van „principiell verschiedene Gebilde” laat hij toch de mogelijkheid van „gewisse Uebergänge dieser beiden Körpergruppen” open. Wij meenen, dat aan die scheiding niet meer kan worden vastgehouden.

Het is nu zeker niet onmogelijk, dat, zooals ook SPRING in zijne laatste verhandeling het uitspreekt, de door hem verkregen optisch ledige oplossingen (ook het water) bij gebruik van zeer intense lichtbronnen niet optisch ledig zullen blijken te zijn. Een maximumgrootte der deeltjes, welke de diffractie van het licht veroorzaken ligt, volgens RAYLEIGH, bij $\pm\ ^1/_{100}\ \lambda$; voor de minimum-grootte mag men volgens denzelfden natuurkundige, afdalen tot ongeveer $^1/_{1000}\ \lambda$, daar hij in 1899 de meening heeft uitgesproken, dat de blauwe kleur van den hemel door diffractie van het licht aan de luchtmoleculen zou ontstaan. Ook al zal nu menigeen die blauwe kleur eerder willen toeschrijven aan de eigen kleur van een der hoofdbestanddeelen van onze atmosfeer, nl. de zuurstof, zoo blijkt toch uit RAYLEIGH's beschouwing, dat er van de zijde der physica geen bezwaar bestaat een lichtdiffractie mogelijk te achten voor deeltjes zoo klein als de stikstof- en zuurstofmoleculen. Dat zij dan bij moleculen met mol.gew. van ± 300 tot 1300 ook optreedt, kan allerminst verwonderen [1]).

Het schijnt van belang, dat proeven als de hier behandelde, worden herhaald op meer uitgebreide schaal en met de hulpmiddelen, waarover een physisch laboratorium beschikt.

Amsterdam, Januari 1904. *Org. Chem. Lab. d. Univ.*

---

[1]) A. COTTON en H. MOUTON hebben onlangs (C. R. **136**. 1657) de ultramicroscoop van SIEDENTOPF en ZSIGMONDY toegepast om een bacterie (de peripneumonia bovina) wier afmeting ligt op de grens der microscopische zichtbaarheid, waarneembaar te maken, en wel met een positief resultaat. Zij hebben blijkbaar van de, in elk water in groote hoeveelheid aanwezige, ultramicroscopische stofdeeltjes geen last gehad; zij geven trouwens op, eerst na toevoeging van de bacteriecultuur de verlichte, zich bewegende deeltjes te hebben waargenomen. Als de afmetingen van deze bacteriën liggen op de grens van het microscopisch zichtbare, zullen deze ongeveer 100 $\mu\mu$ bedragen en kunnen dus de in het water aanwezige stofdeeltjes, bij kleinere afmeting, niet hinderlijk zijn geweest.

Ditzelfde kan zeker niet worden gezegd van een deel der waarnemingen onlangs door E. RAEHLMANN (Munch. med. Wochenschrift **50**. 2089. Ch. Centr.bl. 1904, I)

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN spreekt: *„Over de nitratie van fluoorbenzol.”*

De heer BEEKMAN, die in zijn proefschrift eenige mededeelingen over bovengenoemde nitratie deed, kwam, hoewel zijne proeven onvolledig bleven, tot het besluit, dat hierbij de isomere mononitroverbindingen in eene gansch andere verhouding ontstaan als bij de nitratie der andere halogeenbenzolen. Daar het mij zeer belangrijk toescheen, dit nader vast te stellen en de heer BEEKMAN zelf hiertoe geene gelegenheid had, heb ik dit onderwerp opnieuw bestudeerd en deel hierbij de door mij verkregen uitkomsten mede.

De moeielijkheid, die zich hierbij voordeed was deze, dat het orthofluoornitrobenzol door ons niet kon verkregen worden, zoodat de methoden, die bij de nitratieproducten der andere halogeenbenzolen tot de kennis der verhouding voeren, waarin de isomeren ontstaan, hier niet konden aangewend worden. Twee waarnemingen van den heer BEEKMAN gaven echter den sleutel in de hand, om ook hier genoemde verhouding te vinden. Deze waren: 1° de zeer volledige omzetting van *p*-nitrofluoorbenzol met natriummethylaat tot het over-

gepubliceerd. Dat R. de in eene eiwitoplossing aanwezige deeltjes met den ultramicroscoop als lichtende puntjes waargenomen heeft, behoeft na het onderzoek van SIEDENTOPF en ZSIGMONDY niet te bevreemden en werd door hen ook als mogelijk voorspeld. Hij geeft echter eveneens aan, in druivensuiker en melksuikeroplossingen die deeltjes te hebben gezien en zegt: „von Kohlehydraten untersuchte ich Dextrin, Gummi arab., Traubenzucker und Milchzucker. Sie haben sämmtlich viel übereinstimmendes in ihrem mikroskopischen Aussehen. Ihre wässerigen Lösungen zeigen eine Menge grösserer und kleinerer Teilchen (sämmtlich ultramikroskopisch!) welche das Licht grössentheils polarisieren”. Nu wordt nergens aangegeven dat deze oplosssingen eerst bevrijd zijn van de daarin zwevende stofdeeltjes; deze moeten zonder twijfel in hooge mate storend hebben gewerkt. Dat, althans bij druiven- en melksuiker, alleen deze zwevende stofdeeltjes door R. zijn waargenomen, wordt waarschijnlijk daar hij spreekt van grootere en kleinere deeltjes die aanwezig zouden zijn. Ook is het bevreemdend dat dextrine en gom, welker waterheldere oplossingen met den electrischen lichtkegel onderzocht een zeer sterken lichtschijn geven, „in ihrem mikroskopischen Aussehen” veel overeenstemming zouden vertoonen met glucose en lactose, waarvan de oplossingen, volgens SPRING's methode gezuiverd, slechts een zwakken reflex vertoonen. Eindelijk zij er op gewezen dat S. en Zs. $\pm 5 \mu\mu$ beschouwen als de uiterste grens voor den diameter van deeltjes welke als lichtende puntjes in den ultramicroscoop zichtbaar zullen zijn; de diameters der glucose- en lactosemoleculen zijn zeker veel kleiner.

Zonder twijfel zal blijken dat voor het ultramicroscopisch onderzoek in vloeistoffen de aanwezigheid der overal aanwezige ultramicroscopische stofdeeltjes (die blijkbaar niet in rust zijn) een groot bezwaar zal opleveren. SIEDENTOPF en ZSIGMONDY schijnen door herhaald uitvriezen het water van die stofdeeltjes te hebben gezuiverd. (l. c. p. 15,

eenkomstige anisol; 2° de verdere nitratie van het in het nitratiemengsel aanwezige orthonitrofluoorbenzol tot dinitrofluoorbenzol ($Fl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) welke laatste verbinding door den heer BEEKMAN in zuiveren toestand is verkregen.

Ik overtuigde mij in de eerste plaats van het quantitatief verloop der omzetting van *p*-nitrofluoorbenzol met $NaOCH_3$.

1.8347 gr. $p\text{-}NO_2\,C_6\,H_4.\,Fl = 13.01$ millimol werden in zeer weinig zuiveren methylalcohol opgelost en ruim 1 uur in een kokend waterbad aan een opstijgenden koeler verwarmd met de aequivalente hoeveelheid $NaOCH_3$, opgelost in methylalcohol tot de concentratie van 0.75 normaal. De vloeistof reageerde daarna nog zwak alkalisch en werd door toevoeging van een spoor verdund azijnzuur neutraal. Zij werd in water uitgegoten, waardoor een zeer fraai wit product neersloeg, hetgeen werd afgezogen en aan de lucht gedroogd. Zonder verder omgekrystalliseerd te zijn, vertoonde het het smeltpunt 52—53°, zoodat het zuiver *p* nitranisol was.

Metanitrofluoorbenzol wordt daarentegen in deze verdunning door Na-methylaat in één uur in het kokende waterbad zeer weinig aangegrepen:

1.0842 gr. $m\text{-}NO_2\,C_6\,H_4\,Fl = 7.7$ millimol werden vermengd met 10 cM^3. eener oplossing van $NaOCH_3$ $^1/_{1.295}$ normaal, zijnde de aequivalente hoeveelheid. Na verdunnen met water werd terug getitreerd met 7.50 cM^3. $^1/_1$ normaal zuur, berekend 7.7 cM^3. 0.2 millimol der verbinding waren dus omgezet, of 2.6 % der geheele hoeveelheid.

Hierdoor is het dus mogelijk om in een mengsel van *m*- en *p*-fluoornitrobenzol beide quantitatief te bepalen, zooals de proef ook leerde:

a. 1.1040 gr. = 7.83 millimol van een mengsel van 89 % para- en 11 % metanitrofluoornitrobenzol werd 1 uur in een kokend waterbad aan een opstijgenden koeler verhit met 10.1 cM^3. Na-methylaat $^1/_{1.295}$ normaal, zijnde de aequivalente hoeveelheid. Na uitgieten in water terug met 0.8 cM^3. $^1/_1$ zuur, overeenkomende met 0.82 millimol meta, als men de correctie van 2.6 % voor het aangegrepen meta aanbrengt. 0.82 millimol = 10.5 % meta.

b. 1.1250 gr. = 7.98 millimol van genoemd mengsel werden analoog behandeld met de aequivalente hoeveelheid, zijnde 16.9 cM^3. Na-methylaat $^1/_{2.12}$ normaal; terug met 0.85 cM^3. $^1/_1$ zuur, na correctie overeenkomende met 0.87 millimol metaverbinding of 10.9 %. Gemiddeld is dus gevonden 10.7 % meta.

De heer BEEKMAN had waargenomen, dat dinitrofluoorbenzol ($Fl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) zich reeds in enkele minuten bij 15° geheel omzet met $NaOCH_3$ tot het overeenkomstige anisol. Deze omstandigheid zoude aan te wenden zijn voor de quantitatieve bepaling dezer dini-

troverbinding naast p-nitrofluoorbenzol als dit laatste onder deze zelfde omstandigheden onaangegrepen bleef. Dit was inderdaad het geval :

1.0035 gr. para werden bij 15° gedurende 5′ samengebracht met 9.53 cM³. $^1/_{1\cdot 91}$ normaal = 5.0 cM³. $^1/_1$ norm. Na OCH_3. Uitgegoten in water. Terug met 5.0 cM³. $^1/_1$ norm. zuur.

Een mengsel van p- en dinitrofluoorbenzol gaf de volgende uitkomst:

1.1680 gr. van zoodanig mengsel, bevattende 10.9 % dinitro bij 15° gedurende 5′ gedigereerd met 17.6 cM³. $^1/_{2\cdot 12}$ norm. Na OCH_3; terug met 7.6 cM. $^1/_1$ norm. zuur; dus eene hoeveelheid dinitro aanwezig van $\frac{17.6}{2.12} - 7.6 = 0.7$ millimol of 130.2 mgr. overeenkomende met 11.1 % dinitro.

Door bovenstaande waarnemingen was het dus mogelijk om in een nitratieprodukt van fluoorbenzol eventueel aanwezig meta- en dinitrofluoorbenzol quantatief te bepalen. Voor het vinden van de hoeveelheid orthonitrofluoorbenzol daarin, voerde ik dit, door hernieuwde behandeling van het nitratieproduct met geconcentreerd salpeterzuur, in dinitroverbinding over. De heer BEEKMAN had gevonden, dat verdere nitratie optrad (blijkende uit eene toename van het spec. gew.), als genoemd product gedurende een half uur bij 0° in de vijfvoudige gewichtshoeveelheid salpeterzuur (1.52 spec. gew.) werd gebracht, maar dat zich na deze behandeling daarin toch nog sporen van orthofluoornitrobenzol lieten aantoonen, door het produkt met natron te koken, waarbij o-nitrophenol werd verkregen. Anderzijds toonde de heer BEEKMAN aan, dat zuiver p- en m-nitrofluoorbenzol bij de hernieuwde behandeling met salpeterzuur geheel onveranderd bleven. Ten einde nu eene volledige verdere nitratie van de orthoverbinding te bereiken, verlengde ik den duur der hernieuwde behandeling met salpeterzuur op 1 uur, waarbij dan eerst moest worden aangetoond, dat p-nitrofluoorbenzol ook daardoor onaangegrepen blijft. Dit bleek niet volkomen het geval te zijn, zoodat hiervoor een kleine correctie aangebracht dient te worden :

a. 2.95 gr. zuiver p. $NO_2.C_6.H_4.Fl$ werden in de vijfvoudige gewichtshoeveelheid rookend salpeterzuur (spec. gew. 1.52 bij 0°) gebracht. De verbinding loste er snel, zonder temperatuursverhooging in op. Na 1 uur uitgegoten in ijswater; het fluoorderivaat sloeg terstond vast neer. Voorzichtig afgezogen toen de vloeistof helder was geworden; herhaaldelijk onder ijswater fijngewreven, totdat de zure reactie volkomen verdwenen was. Nu samengebracht met 9.65 cM³. $^1/_{1\cdot 93}$ norm. Na OCH_3 gedurende 5′ bij 15°. Terug met 4.77 cM³.

51

$^1/_1$ norm. zuur. Verbruikt dus $\frac{9.65}{1.93} - 4.77 = 0.23$ cM³. $^1/_1$ norm. loog, overeenkomende met 42.8 mgr. dinitro of 1.4 %.

b. 1.732 gr. para op dezelfde wijze behandeld. Nadat het zuur echter door uitwasschen was verwijderd werd het resteerende door zachte verwarming gesmolten tot eene heldere vloeistof. In ijswater laten vastworden, fijngewreven en opnieuw met ijswater uitgewasschen, waarbij de vloeistof nog eene zeer zwak zure reactie vertoonde. Nadat deze door ijswater was verdwenen, als onder *a* werden behandeld 10.48 cM³. Na OCH_3 $^1/_{1\cdot93}$ norm. Terug met 5.3 cM³. $^1/_1$ norm. zuur; verbruikt dus 0.1 cM³. $^1/_1$ norm. loog, overeenkomende met 18.6 mgr. dinitro of 1.0 %. Gemiddeld uit de twee bepalingen dus 1.2 %.

In het bezit zijnde van deze gegevens heb ik nu het nitratieprodukt van fluoorbenzol aan dezelfde proeven onderworpen. De heer BEEKMAN had al geconstateerd, dat de nitratie bij 0° met een mengsel van 25 cM³. salpeterzuur spec. gew. 1.48 en 5 cM³. zuur spec. gew. 1.51 op 10 gr. fluoorbenzol een product levert, hetgeen blijkens zijn stikstofgehalte (9.95 % gevonden, 9.93 % berekend) enkel uit mononitrolichaam bestaat. Ik nitreerde dus volgens deze zelfde wijze en zuiverde het, ook in ijswater halfvaste produkt door het eerst met ijswater te wasschen, zorgvuldig er op lettende dat geene oliedruppeltjes wegspoelden, daarna met water van ca. 20°, waardoor het geheele product tot eene homogene vloeistof smolt. Door een scheitrechter werd de hoofdmassa van het water, nadat alle zure reactie verdwenen was, verwijderd, de heldere lichtgele olie door een strook filtreerpapier van nog enkele waterdruppels bevrijd, en ten slotte in een reageerbuis op 90—100° verwarmd, totdat zij bij bekoeling niet meer troebel werd. Men mag aannemen, dat dan al het water is verwijderd, als ook geringe hoeveelheden van eventueel aanwezig onveranderd fluoorbenzol. Het dus verkregen product stolde na enting bij 18.°7, bij eene tweede bereiding bij 18·°6.

Het bevat geen dinitrofluoorbenzol:

1.4115 gr. werden met 9.45 cM³. Na-methylaat $^1/_{1\cdot93}$ normaal gedurende 5 minuten op 15° gehouden. Terug met 4.9 cM³. $^1/_1$ zuur = 9.46 cM. $^1/_{1\cdot93}$.

Daarentegen wel metanitrofluoorbenzol:

a. 5.208 gr. nitratieproduct = 36.9 millimol werden met de aequivalente hoeveelheid Na-methylaat, d. i. 78.5 cM³. $^1/_{2\cdot12}$ normaal gedurende 1 uur in een kokend waterbad verhit. Nadat in water was uitgegoten, werdt teruggetitreerd met 1.5 cM³. $^1/_1$ norm. zuur, na correctie overeenkomende met 217.0 mgr. meta of 4 2 %.

b. 5.817 gr. nitratieproduct = 41.3 millimol, op dezelfde wijze met 79.7 cM³. Na-Methylaat $^1/_{1\cdot93}$ normaal d. i. de aequivalente hoeveelheid, behandeld.

Terug met 1.55 cM^3. $^1/_1$ norm. zuur, na correctie voor aangetast meta (2.6 $^0/_0$ overeenkomende met 224.3 mgr. of 3.9 $^0/_0$ metaverbinding. Gemiddeld dus 4.1 $^0/_0$ meta.

Bij deze bepaling der hoeveelheid metaverbinding is ondersteld, zooals ook wel zeer waarschijnlijk is, dat ook het orthonitrofluoorbenzol, in het nitatieproduct aanwezig, zich quantitatief met Na-methylaat omzet.

Door hernieuwde behandeling van het nitratieproduct met geconcentreerd salpeterzuur op de boven aangegeven wijze, verandert zijn stolpunt niet noemenswaardig, want het werd daarna bij 18.°8 gevonden. Dit had de heer BEEKMAN ook reeds geconstateerd. Toch bevat het tweemaal genitreerde product thans dinitrofluoorbenzol:

a. 1.0015 gr. tweemaal genitreerd product werd gedurende 5' bij 15° in aanraking gelaten met 8.45 cM^3. Na-methylaat $^1/_{1\cdot 91}$ normaal. Terug met 3.9 cM^3. $^1/_1$ zuur. Verbruikte loog dus $\frac{8.45}{1.91} - 3.9 = 0.5$ cM^3 $^1/_1$ normaal = 93.0 mgr. dinitro of 9.3 $^0/_0$.

b. 2.264 gr. werden analoog behandeld met 10.15 cM^3. Na-methylaat $^1/_{1\cdot 91}$ norm. Terug met 4.25 cM^3. $^1/_1$ norm. zuur. Verbruikte loog dus $\frac{10.15}{1.91} - 4.25 = 1.06$ cM^3., correspondeerende met 197 mgr. of 8.7 $^0/_0$ dinitro. Gemiddeld dus 9.0 $^0/_0$.

Nu zagen wij boven, dat bij de behandeling van zuiver p. nitrofluoorbenzol met sterk salpeterzuur gedurende 1 uur 1.2 $^0/_0$ verder genitreerd worden. In het tweemaal genitreerde mengsel is 9.0 $^0/_0$ dinitro en 4.0 $^0/_0$ meta aanwezig,[1]) dus 87 $^0/_0$ para; hiervan 1.2 $^0/_0$ bedraagt 1.0 $^0/_0$ van het geheel. Deze hoeveelheid van 1.0 $^0/_0$ moet dus van het gevonden gehalte aan dinitrofluoorbenzol worden afgetrokken om de hoeveelheid hiervan te verkrijgen, die enkel door verdere nitratie van o-nitrofluoorbenzol is ontstaan. Deze bedraagt derhalve 8.0 $^0/_0$, overeenkomende met 6.1 $^0/_0$ orthoverbinding. Volgens het bovenstaande is dus de samenstelling van het nitratieproduct:

6.1 $^0/_0$	orthnitrofluoorbenzol	ontstaande door nitratie van fluoorbenzol bij 0°, met zuur van de boven aangegeven concentratie.
4.1 $^0/_0$	meta „ „ „	
89.8 $^0/_0$	para „ „ „	

De samenstelling van het tweemaal genitreerde product werd gevonden op 9.0 $^0/_0$ dinitrofluoorbenzol, 4.0 $^0/_0$ meta en 87.0 $^0/_0$ para.

[1]) 9.0 $^0/_0$ dinitro = 6.4 $^0/_0$ mononitro. Door het verder nitreeren worden dus 100 gew. deelen eenmaal genitreerd product tot 100 + (9.0—6.4) = 102.6 gew. deelen, die 4.1 gew. deelen meta of 4.0 $^0/_0$ bevatten.

Deze liet zich controleeren door een kunstmengsel te maken van deze samenstelling, daar hier alle drie de componenten toegankelijk zijn. De eigenschappen hiervan moeten dan identiek zijn met die van het tweemaal genitreerde produkt. Inderdaad werd voor het stolpunt van zoodanig mengsel 18.°7 en 18.°9 gevonden, terwijl voor genoëmd produkt het stolpunt bij 18.°8 lag. Het spec. gew. van het kunstmengsel moet, volgens berekening naar de gegevens van den heer BEEKMAN[1]) 1.2773 bedragen, terwijl hij voor het dubbel genitreerde product 1.2791 vond. Dit hoogere cijfer zal naar alle waarschijnlijkheid daaraan moeten worden toegeschreven, dat de correcties, die moesten aangebracht worden, eenigszins onzeker zijn, zoodat eene grootere nauwkeurigheid dan ca. 1 °/₀ niet kon bereikt worden. Is daardoor het werkelijke gehalte aan dinitroverbinding een weinig hooger, dat der metaverbinding iets lager, dan oefent dit op het spec. gew. terstond een aanzienlijken invloed uit, terwijl het stolpunt niet merkbaar verandert. Inderdaad is een meerder gehalte van 0.8 °/₀ aan dinitroproduct voldoende om het verschil in spec. gew. te verklaren.

Ik heb ook nog getracht, fluoorbenzol bij —30° te nitreeren, waartoe ik hetzelfde zuurmengsel als bij de nitratie bij 0° aanwendde. Bij het indruppelen van fluoorbenzol in op die temperatuur afgekoeld zuurmengsel lost het er, onder weinig verhooging van temperatuur, met donkerbruine kleur in op, juist als ook bij de nitratie van broombenzol werd waargenomen. Nadat alle fluoorbenzol was toegevoegd werd de kleur langzaam lichter; en toen het nitratievat uit het afkoelend mengsel was genomen en zijn inhoud op ca. —20° was gekomen, werd vrij snel de vloeistof lichtgeel en rees de temperatuur tot ca. + 10°. Het schijnt dus, dat de nitratiesnelheid bij —30° reeds aanzienlijk is vertraagd, daar bij 0° het inbrengen van elken druppel fluoorbenzol door een zeer merkbaar calorisch effect begeleid wordt. Het stolpunt van het, op dezelfde wijze als boven verzamelde nitratieproduct lag bij 19.°1, waaruit is af te leiden, dat het in samenstelling weinig van het door nitratie bij 0° verkregen product verschilt. Dit kan slechts ongeveer 1 °/₀ minder in gehalte aan bijproducten zijn.

Overzien wij thans, hetgeen de quantitatieve bepalingen der nitratieproducten van de halogeenbenzolen geleerd hebben:

---

[1]) Spec. gew. meta 1.2532; para 1.2583; dinitro 1.4718, alles bij 84.°48.

	$C_6H_5Fl.$	$C_6H_5Cl.$	$C_6H_5Br.$	C_6H_57	
ortho	6.1	29.8	37.6	34.2	nitratie-temp. 0°.
meta.	4.1	0.3 (?)	0.3 (?)	—	
para.	89.8	69.9	62.1	65.8	
ortho	—	26.6	34.4	35.3	nitratie-temp. 30°.
meta.	—	0.3 (?)	0.3 (?)	—	
para.	—	73.1	65.3	64.7	

Ten duidelijkste blijkt ook bij deze nitratie van fluoorbenzol, dat de invloed van het fluooratoom op de plaats der nitrogroep geheel anders is dan die der overige halogenen, die hierin vrij wel gelijk werken.

Groningen, December 1903. *Lab. d. Univ.*

Scheikunde. — De Heer Hoogewerff biedt namens den Heer Jan Rutten een mededeeling aan, getiteld: „*Beschrijving van een toestel tot regeling van den druk bij distillatie onder verminderden druk.*"

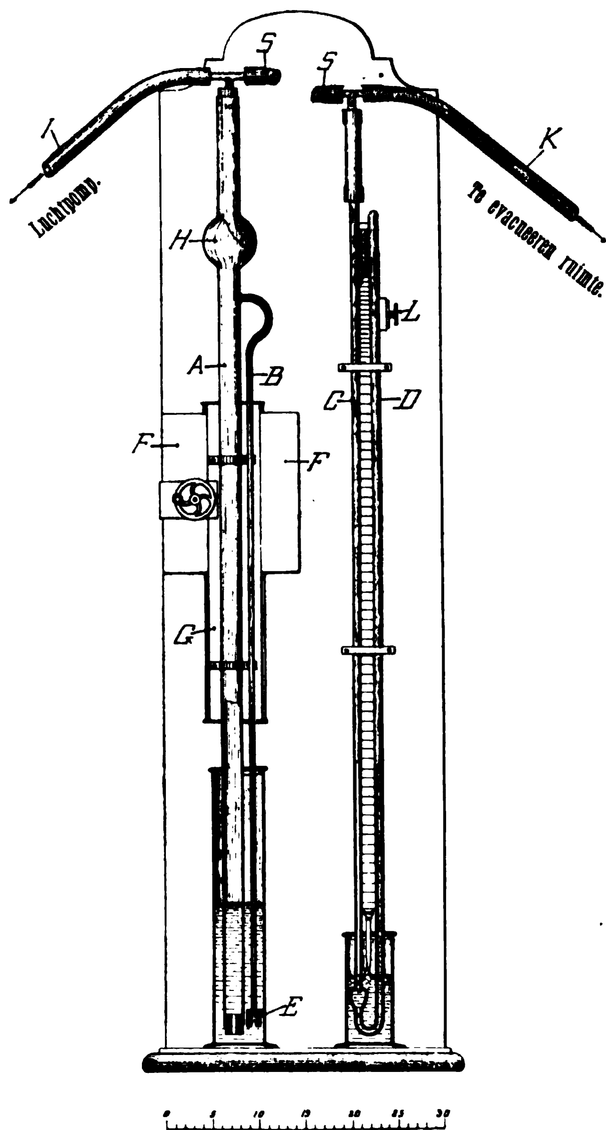
Bij distillatie onder verminderden druk is het altijd van belang dezen gedurende de distillatie constant te houden; dikwerf moet daarenboven de druk, waaronder gedistilleerd wordt, een bepaalde zijn. Dit laatste is b. v. het geval bij de keuring van minerale oliën, waarvan veelal wordt verlangd, dat bij een bepaalden druk, welke dan gewoonlijk aanzienlijk minder is dan die van de atmosfeer en bij een bepaalde temperatuur eene vastgestelde hoeveelheid overdistilleert.

Aangezien het niet mogelijk is om door het toelaten van lucht, waarvan de hoeveelheid door een klemkraan wordt geregeld, den druk voldoende constant te houden, zijn dan ook van verschillende zijden toestellen aanbevolen, waarmede automatisch dit doel zou bereikt worden. [1])

[1]) Kamerlingh Onnes, Verslagen der Kon. Ak. v. Wetensch. Juni 1903 p. 257.
Staedel & Hahn, Liebigs Ann. 195 p. 218.
Godefroy. Ann. Chem. Phys. [6] 1884 — I — p. 138.
Auger. Bull. Soc. Chem. [3] 1898 — 19 — p. 731.
Hausser. Bull. Soc. Chem. [3] 1899 — 21 — p. 253.
Bertrand. Bull. Soc. Chem. [3] 1903 — 29/30 — p. 776.
Chem. Centr. Bl. 1903 — 2 — p. 611.
A. Smits. Verslagen der Kon. Akademie v. Wetenschappen 27-11-1897.

Aangezien deze toestellen echter òf vrij samengesteld zijn, òf de regeling van den druk daarmede niet altijd voldoende is en ik zeer dikwijls distillaties onder verminderden druk had uit te voeren, heb ik getracht een toestel te construeeren, dat voor mijn doel geschikt zou blijken. Dit toestel gebruik ik nu reeds ruim $1^1/_2$ jaar en het voldoet aan de door mij gestelde eischen.

Voor iederen druk gelegen tusschen dien van een kwikzuil van enkele m.M. en van ongeveer 600 m.M. is het toestel te gebruiken; de gewenschte druk wordt vrij nauwkeurig constant gehouden.



Op de hierbij gevoegde teekening is duidelijkheidshalve de onderste helft een doorsnede van en de bovenste helft een gezicht op het toestel.

A is een glazen buis met een inwendigen diameter van ± 19 m.m. en waaraan een 2 m.m. wijde buis *B* is aangezet; *H* is een spatbol; *C* een manometerbuis, die in hetzelfde kwikvat staat, als de barometer *D*. *A* is bevestigd aan het houten stuk *G*, dat in verticale richting verschuifbaar is tusschen de stukken *F*. Door draaiing aan een rad, kan de buis *A* op en neer bewogen worden. *A* is geplaatst in een vat, gedeeltelijk gevuld met kwik; de onderste opening van *A* is gesloten met een caoutchoucstop met een verticaal gat van ongeveer 5 m.m. diameter, terwijl aan het uiteinde van de dunne buis *B* een van hout, kurk of caoutchouc vervaardigd stuk *E* is bevestigd, dat eene verticale doorboring heeft, waardoor het sluitend over de buis *B* kan geschoven worden, terwijl er bovendien een zijdelingsche Λ (driehoekige) spleet, in is aangebracht, doorloopende tot op de verticale doorboring. Van 't stuk *E* hangt de goede werking van het toestel af.

Tusschen de buis *C* en den barometer *D* bevindt zich een verdeelde en in verticale richting verschuifbare schaalverdeeling, die door *L* kan bewogen worden en die nauwkeurige aflezing van den druk mogelijk maakt. Uit de teekening ziet men verder, dat *A* en *C* zoowel onderling als met de luchtpomp en met de te evacueeren ruimte verbonden zijn, met behulp van glazen T stukken en van dikwandige caoutchoucbuis. (Om de teekening niet onduidelijk te maken is de buis bij *S* doorgesneden; men denke zich tusschen de beide *S*'s een stuk buis van nog geen 50 c.m.). Noch de onderzijde, noch de bovenzijde van *A* zijn vernauwd, om de reiniging der buis te vergemakkelijken.

Nadat de kwikvaten behoorlijk zijn gevuld en de verbinding der toestellen is tot stand gebracht, begint men met een krachtig werkende, verstelbare waterstraalluchtpomp de lucht te verdunnen. Als gevolg daarvan stijgt het kwik in *A*, *B* en *C*.

Is de gewenschte druk bereikt, dan draait men *A* met behulp van het rad zoolang op, totdat de punt van de driehoekige opening van het stuk *E*, juist boven het kwik komt. Men bemerkt dit terstond daar zich dan een stroom lucht en kwik door *B* naar *H* gaat bewegen. Mocht, om welke redenen dan ook, de verdeeling van lucht en kwik niet onmiddellijk intreden, dan is kloppen tegen *B* voldoende, om die verdeeling tot stand te brengen. Het meegevoerde kwik wordt met kracht tegen den wand van *H* geslingerd; daar *H* als spatbol is ingericht kan geen kwik met de aangevoerde lucht door *I* of *K* worden meegevoerd.

Is de gewenschte druk nog niet bereikt, dan draait men A lager of hooger, al naarmate de druk nog te groot of te klein is. Heeft men eenmaal op den gewenschten druk ingesteld, dan blijft deze constant, aangezien door B steeds lucht wordt toegevoerd.

Stel bijvoorbeeld dat gedurende de distillatie zich tengevolge eener beginnende ontleding slecht condenseerbare gassen ontwikkelen, dan daalt het kwik in A; het meerdere kwik, dat nu in het kwikvat komt, maakt het gedeelte van de $\wedge$ vormige opening, dat boven het kwik uitstak, kleiner en als gevolg daarvan kan slechts minder lucht door B naar H gaan; tenzij het *vermogen* van de waterluchtpomp wordt overschreden, blijft de oorspronkelijke druk dan ook gehandhaafd. Is dit niet het geval dan moet men door verschuiving van A weer op den oorspronkelijken druk instellen.

In plaats van den barometer en de manometerbuis, kan ook een verkorte drukmeter met verschuifbare schaalverdeeling, (zooals de verklikker van een luchtpomp,) worden aangebracht [1]).

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt namens Dr. A. Smits een mededeeling aan getiteld: *„Bijdrage tot de kennis van het verloop der dampspanningsvermindering bij waterige oplossingen."*

1. Het was Blagden [2]), die in 1788 evenredigheid ontdekte tusschen de vriespuntsverlaging en de hoeveelheid opgeloste stof. Onder de stoffen, die hij onderzocht, waren er echter ook, die afwijkingen vertoonden welke eenerzijds in dien zin lagen, dat de vriespuntsverlaging sneller en anderzijds, dat zij langzamer toenam dan de concentratie.

Rüdorff [3]), die geheel onbekend met den arbeid van Blagden, in 1861 dezelfde ontdekking nog eens deed en Coppet [4]), die tien jaar later, 1871, de onderzoekingen van Rüdorff vervolgde, beiden kwamen tot het resultaat, dat afwijkingen van de regelmatigheid door Blagden het eerst ontdekt, zoowel in den eenen als in den anderen zin voorkwamen. Een onevenredig snelle toename van de vriespuntsverlaging met de concentratie werd waargenomen o.a. bij NaBr, NaJ, $CaCl_2$, H_2SO_4 en ook bij NaCl, terwijl bij de nitraten van Na, NH_4, Ba, Ca, Sr, Pb

---

1) De Nederlandsche Instrumentenfabriek te Utrecht, Directeur Dr. N. G. van Huffel, heeft zich belast met de vervaardiging van het toestel.

2) Wied. Ann. **39**, 1. (1890).

3) Pogg. **114**, 63. (1861); ib. **116**, 55 (1862); ib. **145**, 599 (1871).

4) Ann. Chim. Phys. (4) **23**, 366. (1871); ib. **25**, 502. (1872); ib. **26**, 98 (1872).

Ag en bij Na_2SO_4, Na_2CO_3, NH_4CNS het tegenovergestelde werd waargenomen.

Ter verklaring van het verloop, zooals bij NaBr enz. was reeds door RÜDORFF de vorming van hydraten aangenomen. COPPET nam nu voor de afwijkingen bij de nitraten, die voor 't meerendeel anhydrisch zijn, aan, dat deze door de werking van het water of door de temperatuursverlaging op een zekere, niet nader omschreven wijze, gemodificeerd werden.

Resultaten analoog aan die van BLAGDEN, RÜDORFF en COPPET werden verkregen door TAMMANN [1]) in 1887 bij de bepaling der dampspanningsvermindering. TAMMANN vond nl. dat bij de meeste zoutoplossingen de damspanningsvermindering bij stijging van de concentratie sterker toenam dan de concentratie, terwijl bij de nitraten van K, Na en bij $KClO_3$ het tegenovergestelde werd waargenomen. De daarop volgende onderzoekingen van BREMER [2]), HELMHOLTZ [3]), WALKER [4]) en DIETERICI [5]) gaven gezamenlijk hetzelfde resultaat als die hunner voorgangers nl. dit, dat over het algemeen de dampspanningsvermindering sneller toeneemt dan de concentratie en dat de zouten, die hierop een uitzondering maken in hoofdzaak de anhydrische nitraten zijn.

De vriespuntsbepalingen van zoutoplossingen van kleinere concentraties dan die, welke vroeger waren onderzocht, hebben tot 1903 het resultaat opgeleverd, dat de moleculaire vriespuntsverlaging bij stijging van de concentratie *afneemt*. Daar deze metingen waren voortgezet tot de concentratie van ± 1 gr. mol. per 1000 gr. H_2O, moest hieruit volgen, dat, waar door de vroegere waarnemers het tegenovergestelde verloop was geconstateerd, een minimumwaarde in de moleculaire vriespuntsverlaging moest voorkomen, doch bij een concentratie, welke lag boven die, waar de onderzoekers van den lateren tijd waren geëindigd.

In 1896 was ik echter bij de dampspanningsbepalingen met den micromanometer tot het resultaat gekomen, dat bij verdunde oplossingen, d.w.z. bij oplossingen beneden de concentratie van 1 gr. mol. per 1000 gr. H_2O, de moleculaire dampspanningsvermindering met de concentratie *toenam*. Dit werd o. a, gevonden bij oplossingen van NaCl, KOH, H_2SO_4 en $CuSO_4$ terwijl bij KNO_3-oplossingen het om-

---

1) Wied. Ann. **24**, 523. (1885).
2) Rec. tr. Chim. **6**, 122. (1887).
3) Wied. Ann. **27**, 568. (1886).
4) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 602. (1888).
5) Wied. Ann. **42**, 513. (1893); ib. **62**. 616. (1897). Ann. phys. Chem. **27**, 4. (1898).

gekeerde verloop werd waargenomen. Dit resultaat was dus geheel in overeenstemming met hetgeen door mijn voorgangers bij meer geconcentreerde oplossingen gevonden was, doch geheel in strijd (uitgezonderd KNO_3) met de resultaten der vriespuntsbepalingen.

Het gold nu de vraag: „Welke resultaten zijn de juiste?"

In de kookpunstbepaling hoopte ik een middel te vinden deze vraag te beantwoorden. Na aan de methode eenige verbeteringen te hebben aangebracht en mij door het gebruik van een *manostaat* onafhankelijk van de schommelingen in den atmosferischen druk gemaakt te hebben, werden de onderzoekingen aangevangen en het resultaat April 1900 gepubliceerd [1]).

Het resultaat was het volgende:

De moleculaire kookpuntsverhooging nam bij oplossingen van NaCl en KCl van af de concentratie ± 0.3 gr. mol. per 1000 gr. H_2O, zoowel naar hoogere als naar lagere concentraties, toe of m. a. w. de moleculaire kookpuntsverhooging bleek een *minimum waarde* te bezitten, die bij ± 0.3 gr. mol. lag. Bij de anhydrische nitraten van K, Na, Ba, Ag en Pb echter bleek, geheel in aansluiting met de dampspannings- en vriespuntsbepalingen, de moleculaire kookpuntsverhooging bij stijging van de concentratie voortdurend af te nemen.

De schijnbaar minst nauwkeurige methode bleek dus in staat te zijn de vriespuntsmethode zoowel als de dampspanningsmethode op een fout te wijzen. Het eerste werk was toen door eenige verbeteringen den micromanometer tot grootere nauwkeurigheid te dwingen en de proeven te herhalen. Een nieuwe reeks proeven gaf in 1901 [2]) werkelijk een resultaat, dat qualitatief geheel in overeenstemming was met dat verkregen bij de kookpuntsmethode. Bij NaCl zoowel als bij H_2SO_4 trad een minimum in de moleculaire dampspanningsvermindering op, hetwelk bij ± 0.5 gr. mol. lag. KNO_3-oplossingen gaven evenals vroeger een sterke daling van i bij toename van de concentratie.

KAHLENBERG [3]) vond in het zelfde jaar bij oplossingen van NaCl, KCl, KBr, KJ en $MgCl_2$, dat de moleculaire kookpuntsverhooging voor het eerste en laatste zout van de concentratie ± 0.2 gr. mol. tot ± 5 gr. mol. voortdurend met de concentratie toenam, terwijl bij KCl, KBr en KJ een min of meer duidelijk uitgesproken minimum gevonden werd.

[1]) Koninkl. Akad. 21 April (1900) en 30 Maart (1901). In 't zelfde jaar (1900) vonden JONES, CHAMBERS en FRAZER langs kryoscopischen weg minima bij $MgCl_2$ en $BaCl_2$ liggende bij 0.1—0.2 gr. mol.

[2]) Koninkl. Akad. 28 September (1901).

[3]) Journ. Phys. Chem. 5, 339 (1901).

A. SMITS. Bijdrage tot de kennis van het verloop der dampspannings-vermindering bij waterige oplossingen.

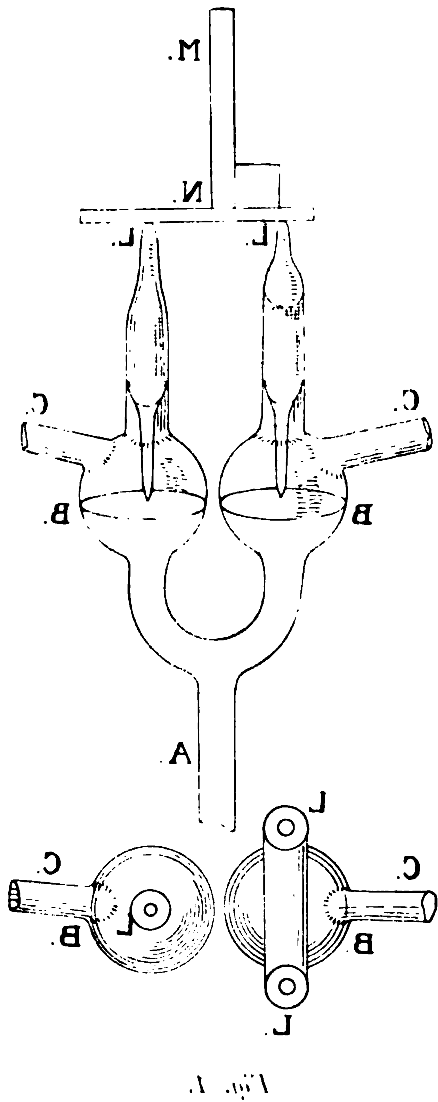


Fig. 1.

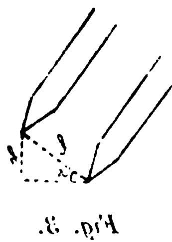


Fig. 3.

Behoort bij het Verslag der Vergadering van 27 Februari 1904, blz. 790.

Verslagen der Afdeeling Natuurk. Dl. XII. A°. 1903/4.

A. SMITS. Bijdrage tot de kennis van het verloop der dampspanningsvermindering bij waterige oplossingen.

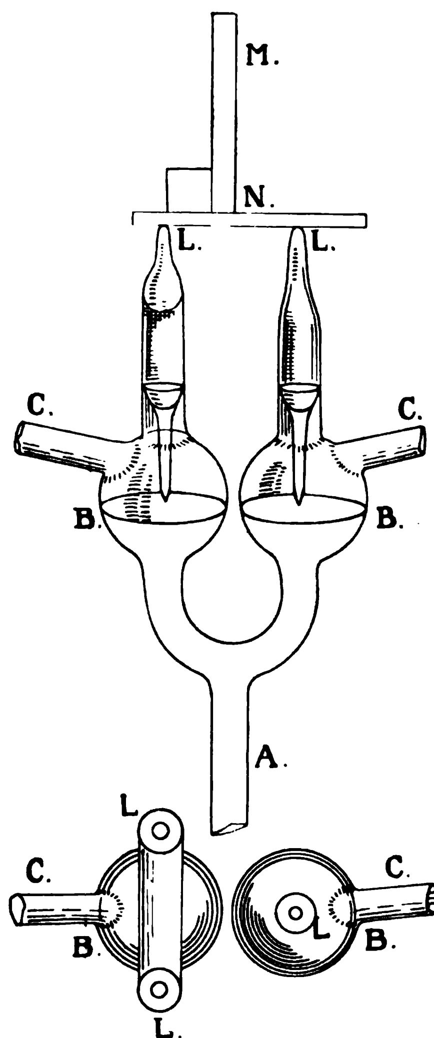


Fig. 1.

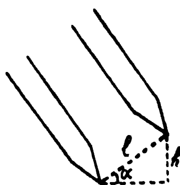


Fig. 3.

Behoort bij het Verslag der Vergadering van 27 Februari 1904, blz. 799.

Verslagen der Afdeeling Natuurk. Dl. XII. A°. 1903/4.

BILTZ [1]) was de eerste, die in 1902 mijne resultaten met zekerheid kwam bevestigen. Hij vond een minimum in de moleculaire kookpuntsverhooging, niet alleen bij KCl en NaCl, doch ook nog bij RbCl en LiCl. Zijn vriespuntsbepalingen van alkalichloriden gaven alleen voor LiCl een voortdurende toename der moleculaire vriespuntsverlaging met de concentratie, een minimum werd echtér langs dezen weg bij de chloriden der alkalimetalen niet geconstateerd. Bij $LiNO_3$ en LiBr vond BILTZ een zwak minimum, terwijl bij de chloriden der tweewaardige metalen in aansluiting aan de waarnemingen van JONES, CHAMBERS en FRAZER [2]) langs kryoscopischen weg zeer duidelijke minima konden worden aangetoond, in de meeste gevallen liggende tusschen 0.1 en 0.2 gr. mol.

De eersten, die langs kryoscopischen weg minima in de moleculaire vriespuntsverlagingen bij de chloriden der alkalimetalen beneden dè concentratie 1 gr. mol. ontdekten, waren JONES en GETMAN [3]), die in den onlangs verschenen *Jubelband für Ostwald* hunne resultaten hebben medegedeeld. Het is wel opmerkelijk, dat deze waarnemers met het gewone apparaat van BECKMANN werkende, nauwkeuriger resultaten hebben verkregen dan RAOULT met zijn schijnbaar idealen toestel. Immers RAOULT vond bij NaCl-oplossingen tot de concentratie 1 gr. mol. een regelmatige afname der mol. vriespuntsverlaging bij toename der concentratie.

2. Na op deze wijze zeer in 't kort aangetoond te hebben wat bij de studie der *niet* verdunde oplossingen de kookpunts-, dampspanningsen vriespuntsmethode aan het licht hebben gebracht, laat ik hier volgen de resultaten van de bepalingen der dampspanningsvermindering van NaCl en $NaNO_3$-oplossingen verricht met den *micromanometer*, waarin de aniline-water-manometer vervangen was door den manometer van Lord RAYLEIGH [4]). Ter verhooging van de zekerheid der uitkomsten scheen het mij namelijk zeer gewenscht eenige metingen te herhalen met een ander meetinstrument, waarvan de nauwkeurigheid met die van mijn manometer niet te veel verschilde. De vinding van Lord RAYLEIGH was daarom voor mij een zeer welkome gebeurtenis, omdat met zijn manometer volgens opgave een nauwkeurigheid van ± 0.00045 m.m. Hg te bereiken was, terwijl mijn manometer een nauwkeurigheid van 0.00025 m.m. Hg bezat.

De manometer van Lord RAYLEIGH en de opstelling van dezen toestel is in de fig. 1 en 2 weergegeven. *A* is een barometerbuis,

---

[1]) Zeitsch. f. Phys. chem. **40** s. 185 (1902).

[2]) Amer. chem. Journ. **23**, 89 (1900); ib. **23**, 512 (1900).

[3]) Zeitschr. f. Physik chem. **46**, 244 (1903).

[4]) Zeitschr. f. Physik chem. **37**, 713 (1901).

die zich van boven in tweeën vertakt; de twee vertakkingen zijn bij *BB* tot bolletjes van ± 25 mm. diameter uitgeblazen. In deze bolletjes reiken twee fijn uitgetrokken glazen punten, die van onder scherp zijn bijgeslepen. Op de buizen *LL*, die, daar de linksche in tweeën is vertakt, zooals in de horizontale projectie te zien is, drie steunpunten opleveren, is een glazen plaat *N* gelegd, die een aan de voorzijde verzilverd spiegeltje *M* draagt. De bevestiging van de glazen plaat *N* op de drie steunpunten en van het spiegeltje *M* op de glazen plaat geschiedde door middel van waterglas.

Terwijl de buizen *CC'* bij de opstelling van Lord RAYLEIGH door middel van 3 meter lange rechte glazen buizen met zijn toestel verbonden waren, zijn er hier nog ± 35 c.m. lange glazen spiralen tusschen aangebracht om elke wringing te voorkomen.

De manometer *B* met barometeterbuis *A* is (zie fig. 2) met Cailletet-kit in een gleuf van een stevige plank *P* bevestigd, welke plank deel uitmaakt van een steltafel *S*, die door middel van de schroef *R* om een horizontale as draaibaar is. Deze as loopt door de steunpunten van twee stel schroeven *Z*, waarvan er slechts één in de figuur 2 te zien is. Het spiegeltje op den manometer is zoo gesteld, dat de voorkant evenwijdig is aan genoemde as en met het midden van het spiegeltje samenvalt. De luchtvanger *V*, waarin de barometerbuis van onder eindigt, is door middel van een caoutchouc-slang van twee klemmen *G* en *H* voorzien en met een kwikreservoir *K* verbonden.

Het principe, waarop deze manometer berust, is het volgende:

Is de barometerbuis tot in de bolletjes *BB* met Hg gevuld en de druk in beide beenen van den manometer gelijk, dan kan men door gelijktijdig gebruik van de klem *H*[1]) en de schroef *R* bewerken, dat de twee glazen spitsen de kwikspiegels, die nu in één horizontaal vlak liggen, juist aanraken. Dit punt is zeer nauwkeurig te bepalen, doordat men met de punten tegelijk de spiegelbeelden waarneemt en dus als 't ware vier punten elkaar twee aan twee ziet naderen. Werd het licht van een gloeilamp *g* door een lens geconcentreerd en door een spiegel *m* op den manometer geworpen [2]), dan kon, wanneer de spitsen door twee loupen gelijktijdig werden waargenomen, na een zeer korten oefeningstijd een groote nauwkeurigheid van instelling worden bereikt.

De stand, welken de spiegel *M* bij deze instelling inneemt, de

---

1) De klem *G* dient voor de grove instelling.

2) Daar het noodig bleek elke verwarming van den manometer zooveel mogelijk te voorkomen werd tusschen de gloeilamp en den manometer een dikke asbestplaat *u* aangebracht, waarin een glazen vat *w* met een aluinoplossing ter absorptie van de warmtestralen was bevestigd.

nulstand dus, kon door middel van een schaal en afleeskijker met kruis-draad met scherpte worden waargenomen. Werd nu een druksverschil teweeggebracht b.v. een zoodanig, dat de kwikspiegel in het linkerbeen eenigszins omlaag en die in het rechterbeen omhoog ging, dan kon een instelling van beide punten op de kwikspiegels opnieuw bereikt worden door de steltafel, waaraan de manometer bevestigd was, door middel van de schroef R een kleinen hoek naar links te laten draaien, waarbij tevens de schroef H gebruikt moest worden daar de bolletjes BB geen volkomen bollen zijn en ook niet volkomen denzelfden diameter hebben.

Zijn de glazen spitsen opnieuw op de gewenschte wijze ingesteld en de kijker opnieuw afgelezen dan is het duidelijk, dat wij het hoogte-verschil der kwikspiegels op eenvoudige wijze kunnen berekenen uit den hoek van draaiing, wanneer ons de afstand van de glazen punten bekend is. Is deze afstand l en de hoek van draaiing α, dan is het hoogte-verschil der kwikspiegels:

$$h = l \sin \alpha.$$

Noemen wij de met den kijker waargenomen uitwijking in m.m. uitgedrukt a en den afstand van de schaal tot den spiegel b, dan is $tg\, 2\alpha = \frac{a}{b}$, waarvoor mits α zeer klein is $tg\, \alpha = \frac{a}{2b}$ geschreven mag worden.

Daar verder voor kleine hoeken $\sin \alpha = tg\, \alpha$ kunnen wij in dat geval schrijven

$$h = l\, tg\, \alpha = \frac{la}{2b} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Zijn de hoeken te groot voor deze verwaarloozingen, dan krijgen wij voor h den volgenden vorm

$$h = \frac{la}{2b}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{a^2}{4b^2}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

De afstand der glazen punten werd met een comparateur bepaald en bedroeg 24.66 m.m. $= l$. De afstand van de schaal tot den spiegel bedroeg 2735 m.m. $= b$.

Het bleek nu, dat, wanneer de uitwijking a kleiner was dan 100 m.m. de formule (1) kon worden toegepast, terwijl bij grootere uitwijkingen formule (2) noodig bleek.

De nauwkeurigheid van instelling, die bij deze opstelling met de manometer van Lord RAYLEIGH verkregen wordt, bleek mij 0.1 schaaldeel of 0.00045 m.m. Hg te bedragen, terwijl deze bij mijn manometer, zooals reeds gezegd, 0.00025 m.m. Hg bedroeg.

Fig. 4 geeft de geheele opstelling weer. A is de micromanometer,

TABEL I.

Na Cl.

Concentratie in gr. mol. p. 1000 gr. H_2O	$p_w - p_s$ in m.m. Hg van 0°.	p_m [1] in m.m. Hg van 0°.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n} = \frac{p_m}{0{,}08316}$ [2]
0.0441	0.00720	0.163	1.96
0.1073	0 01619	0.151	1.81
0.3823	0 05533	0.1447	1.740
0.6299	0.09125	0 1449	1.742
0 9887	0.14564	0 1473	1.771
2.0476	0 31017	0.1515	1 822
3.3524	0 53442	0.1594	1.917

Met den aniline-water manometer werden vroeger de volgende uitkomsten verkregen.

TABEL II.

Na Cl.

Concentratie in gr. mol. p. 1000 gr. H_2O	$p_w - p_s$ in m.m. Hg van 0°.	p_m in m.m. Hg van 0°.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n} = \frac{p_m}{0{,}08316}$
0.0591	0.00879	0.149	1.79
0.0643	0.00939	0.146	1.76
0.1077	0.01541	0.143	1.72
0 4527	0.06400	0.141	1.70
0.4976	0.06987	0.141	1.70
1.0808	0 15484	0.143	1.723
1.2521	0.18014	0.144	1.730
1.8228	0.26757	0.147	1.765
2.1927	0.33406	0.153	1.832
4.6362	0.78345	0.169	2.032

[1] p_m = moleculaire dampspannings-vermindering.
[2] 0,08316 = theoretische mol. dampspannings-vermindering bij 0°.

B de automatische kwikluchtpomp, *C* de manometer van Lord RAYLEIGH en *D* de kijker met schaal en spiegel. De spiegel *a* is een spiegelstrook gesneden uit een bol. In het brandpunt is geplaatst een gloeilamp *b*, waarover een bekerglas is geplaatst met filtreerpapier omhuld. Een evenwijdige lichtbundel valt door de glazen schaal *c* en wordt door het spiegeltje *M* van den manometer in den kijker *d* geworpen.

Uit deze figuur is tevens de verbinding van *C* met *A* door de lange glazen buizen *e* en *f* duidelijk zichtbaar.

De resultaten met deze inrichting verkregen zijn in de voorgaande tabellen (p. 802) saamgevat.

Wij zien hieruit dat de tabellen I en II qualitatief zeer goed met elkaar overeenstemmen; beiden geven een minimum-waarde van *i* bij de concentratie ± 0.5 gr. mol.

Dat er in vele gevallen verschillen bestaan in de absolute waarden van *i* ligt waarschijnlijk in de onzekerheid, die bestaat bij het aanbrengen der temperatuur-correctie bij het werken met mijn manometer. In de toekomst zal 't daarom aanbeveling verdienen den manometer in een thermostaat te plaatsen. Tot heden bevond de manometer zich in een glazen vat, waardoor het water van de waterleiding stroomde. Wordt door den manometer op constante temperatuur te houden een correctie onnoodig gemaakt dan zal de grootere gevoeligheid van den aniline-water-manometer nog beter tot haar recht komen [1]).

Ter vergelijking van de resultaten van de dampspanningsbepalingen met die langs kryoscopischen weg verkregen, zijn in de volgende tabel de uitkomsten van RAOULT [2]), JONES en GETMAN en die van mij voor NaCl-oplossingen naast elkaar geplaatst.

---

1) BATELLI heeft na kennisneming van mijn publicatie in de Archives Néerlandaises eenige metingen verricht met een manometer, die alleen daarin van den mijnen verschilt, dat hij omgekeerd is opgesteld, om inplaats van met olie, met kwik te kunnen afsluiten. Deze verandering was, zooals Prof. CASSUTO, onder wiens leiding BATELLI schijnt gewerkt te hebben, mij schreef, voldoende om mijn naam bij de publicatie in de Ann. de Chim. et de Phys. T. XXV 1902 geheel te verzwijgen, terwijl het meest essentieele toch — het gebruik van aniline en een verdunde Na OH, Na_2 CO_3 of glasoplossing, waardoor verkregen wordt dat de aniline in een kanaaltje van de waterige oplossing loopt en waardoor feitelijk die groote nauwkeurigheid wordt verkregen —, ook door hen werd toegepast.

2) Zeitschr. f. Physik. Chem. **27**, 638 (1898).

TABEL III.

Na Cl.

Concentratie.	i_G — RAOULT.	i_G — JONES en GETMAN.	i_D — SMITS.
0.05	1.91	1.89	1.96
0.1	1.86	1.86	1.81
0.5	1.84	1 891	1.74
1.0	1 838	1.906	1.77
2.0		2.007	1.82
3.0		2.190	1.92

$i_G = i$ berekend uit de vriespuntsverlaging.

$i_D =$ » » » » dampspanningsvermindering.

Terwijl dus RAOULT met zijn schijnbaar zoo nauwkeurige methode geen minimum in den factor i vond, hoewel de proeven werden voortgezet tot de concentratie 1 gr. mol. volgt uit de proeven van JONES en GETMAN een sterk uitgesproken minimum liggende bij de concentratie ± 0.1 gr. mol. terwijl de dampspanningsbepalingen een minimum geven bij ± 0.5 gr. mol.

In een vorige verhandeling [1]) heb ik er reeds op gewezen, dat alleen voor het geval wij te maken hebben met *uiterst verdunde* oplossingen de waarde van i berekend uit de vriespuntsverlaging moet overeenstemmen met die berekend uit de dampspanningsvermindering.

Bij de berekening van i uit de vriespuntsverlaging is gebruik gemaakt van de verg.

$$i_G = \Delta T \frac{S}{RT_0^2} \frac{N}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

en bij de berekening van i uit de dampspanningsvermindering werd de verg.

$$i_D = \frac{\Delta p}{p_0} \cdot \frac{N}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

toegepast. Voor uiterst verdunde oplossingen moet $i_G = i_D$ of

$$\frac{\Delta p}{p_0} \frac{N}{n} = \Delta T \frac{S}{RT_0^2} \cdot \frac{N}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

of

1) Versl. Koninkl. Akad. 26 Jan. 1901. pg. 504.

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \Delta T \cdot \frac{S}{RT_0^2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

Voor niet zeer verdunde oplossingen is dit echter niet meer het geval en geldt, zooals van LAAR[1]) afleidde, de volgende betrekking nl.

$$log \frac{p_0}{p} = \Delta \, T \frac{S}{RT_0^2} \cdot \frac{T_0}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

of

$$\frac{\Delta p}{p_0} + \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p}{p_0}\right)^2 = \Delta T \frac{S}{RT_0^2} \cdot \frac{T_0}{T} \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

Willen we dus de resultaten van niet verdunde oplossingen met elkaar vergelijken dan kunnen wij bv. in plaats van $i_G = i_D$ volgens (1) en (2) de volgende waarden berekenen:

$$I_G = \Delta T \frac{S}{RT_0^2} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{N}{n}$$

en

$$I_D = \left[\frac{\Delta p}{p_0} + \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p}{p_0}\right)^2\right] \frac{N}{n}$$

welke theoretisch volkomen gelijk moeten zijn.

Vroeger[2]) toonde ik reeds aan, dat de fout, die men begaat door bij niet zeer verdunde oplossingen $i_G = i_D$ te stellen in plaats van $I_G = I_D$ eerst bij de concentratie $\pm$ 1 gr. merkbaar wordt.

Vergelijken wij nu nog eens de resultaten door RAOULT, JONES, GETMAN en door mij verkregen door middel van den factor I, dan krijgen wij 't volgende:

TABEL IV.

Na Cl.

Concentratie.	I_G - RAOULT.	I_G — JONES en GETMAN.	I_D — SMITS.
0.05	1 91	1.89	1.96
0.10	1.86	1.87	1.81
0.50	1.85	1.904	1 75
1.00	1.86	1.931	1 80
2.00		2.064	1.88
3.00		2.293	2.03

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 457 (1894).
[2]) Verslag Konink. Akad. 26 Jan. 1901 pg. 501.

Het valt direct in 't oog, dat nu de tweede kolom qualitatief met de twee volgende in overeenstemming is; ook de factor I uit de waarnemingen van RAOULT afgeleid geeft n.l. een minimum, doch dit is zeer zwak, zóó zwak, dat het bij de berekening van i_G, (tabel III) niet te voorschijn trad [1]).

Verder zien wij, dat de verschillen tusschen de derde en vierde kolom in deze tabel ongeveer even groot zijn als in de tabel IV, zoodat het voor een eerste onderzoek omtrent de overeenstemming van de resultaten langs verschillende wegen verkregen voldoende is i_G en i_D te berekenen.

Het onderzoek van $NaNO_3$-oplossingen leverde het volgende resultaat op.

TABEL V.

$Na\,NO_3$.

Concentratie in gr. mol. p. 1000 gr. H_2O	$p_w - p_s$ in m.m. Hg van 0°.	p_m in m.m. Hg van 0°.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \frac{N}{n} = \frac{p_m}{0{,}08316}$
0.0515	0.00718	0.143	1.72
0.0901	0.01257	0 139	1.68
0.3385	0 04578	0 1352	1.626
0.8328	0.11042	0.1326	1.594
2.8168	0.33126	0.1176	1.414
4 0544	0 46119	0 11375	1.368
7.3151	0 79056	0.10807	1.300

Uit deze tabel volgt, dat de factor i voor $NaNO_3$-oplossingen bij toeneming van de concentratie voortdurend daalt. Dit anhydrische nitraat laat dus duidelijk zien, dat het, zooals reeds vroeger was gevonden, tot een ander type behoort als het NaCl.

Ook JONES en GETMAN hebben bij hunne vriespuntsbepalingen hetzelfde verloop waargenomen, hetgeen uit onderstaande tabel volgt.

3. Het minimum in i kan worden te weeg gebracht door de vorming van hydraten in oplossing. Vroeger [2]) toonde ik reeds aan welk een grooten invloed de vorming van hydraten in oplossing op het ver-

1) Dit werd reeds door den Heer VAN LAAR langs eenigszins anderen weg aangetoond (Archives Teijler 8 (1903).

2) Archiv. Neerl. (2) 1 (1897).

TABEL VI.

Na NO_3.

Concentratie.	Moleculaire vriespunts-verlaging.	*i*
0 05	3 440	1.85
0.10	3.428	1.843
0.20	3 345	1.798
1.00	3.198	1.719
2.00	3.074	1.653
3.00	2 969	1.596

loop van den factor *i* kan uitoefenen, vooral waar het niet zeer verdunde oplossingen geldt.

Bij zeer kleine concentraties echter is het aantal water-moleculen zóó overheerschend, dat het onttrokken aantal practisch geen verandering in de moleculaire concentratie teweeg brengt. Naar grootere concentraties wordt de moleculaire concentratie-vergrooting, tengevolge van hydraat-vorming, voortdurend grooter en zoo kan men zich voorstellen dat zij bij een zekere concentratie zoo groot is geworden, dat zij gelijk geworden is aan de moleculaire concentratie-verkleining, tengevolge van den teruggang der electrolytische dissociatie. Is dit het geval, dan heeft *i* zijn kleinste waarde bereikt en zal naar hoogere concentratie toenemen, omdat de invloed der hydraatvorming dan in toenemende mate de overhand verkrijgt over den teruggang der electrolytische dissociatie.

Behalve genoemde hydraat-vorming kan men over 't algemeen auto-complex-vorming en hydrolyse aannemen, zoodat vele electrolyten wellicht een systeem vormen zóó ingewikkeld, dat het nog wel eenigen tijd duren zal vóór het gewenschte inzicht is verkregen. Waar ik hier het oog had op zouten der alkalimetalen kon hydrolyse buiten beschouwing blijven. De auto-complex-vorming werd niet besproken, omdat zij een verkleining van de moleculaire-concentratie te weeg brengt en dus geen dienst kon doen ter verklaring van het verschijnsel.

4. Ten slotte wil ik nog de aandacht vestigen op het zeer merkwaardige feit, dat oplossingen van Na NO_3, die zich qualitatief normaal gedragen, niet de verdunningswet van Ostwald volgen, terwijl oplossingen van KNO_3 dit volgens mijne metingen wel doen

en daar, zooals de volgende tabel laat zien, de afwijkingen bij $NaNO_3$-oplossingen in dien zin liggen, dat K met de concentratie toeneemt, wijst dit op een invloed zooals bv. bij NaCl-oplossingen voorkomt doch in veel geringer mate [1]).

TABEL VII.

$Na\,NO_3$.

Uit de dampspanningsbepaling bij 0° met den manometer van Lord RAYLEIGH.

Concentratie.	Dissociatiegraad α	$K = c \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$
0.0515	0.72	0.09
0.0901	0.68	0.16
0.3385	0.63	0.35
0.8328	0.59	0.72

Uit de kookpuntsbepalingen bij ± 100°.

Concentratie.	Dissociatiegraad α	$K = c \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$
0.0462	0.83	0.19
0.0852	0.81	0.28
0.4448	0.72	0.76
0.8630	0.71	1.50

1) Dat KNO_3-oplossingen betere aansluiting aan de theorie geven dan $NaNO_3$-oplossingen is in overeenstemming met de resultaten van onderzoekingen door ABEGG en BODLANDER (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 453 (1899)) verricht, waaruit kon worden afgeleid, dat de neiging tot complex-vorming afhangt van de groote van de neiging tot ionisatie, welke laatste door de ontledingsspanning wordt aangegeven. Hoe grooter de neiging tot ionisatie des te kleiner de neiging tot complex-vorming. Volgens WILSMORE (Zeitschr. f. physik. Chem. **35** 318 (1900)) is de ontledingsspanning voor $K = 3.20$ en voor $Na = 2.82$, waaruit dus volgen zou, dat kaliumzouten minder neiging tot complex-vorming bezitten zullen dan natriumzouten.

TABEL VIII.



KNO_3.

Uit de dampspanningsbepalingen bij 0° met den aniline-water-manometer.

Concentratie.	Dissociatiegraad α	$K = c\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$
0.0400	0.81	0.14 [1])
0.1150	0.58	0.12
0.5997	0.39	0.15
0 9288	0 304	0.12
		gemiddeld 0.13

Uit de kookpuntsbepalingen bij ± 100°.

Concentratie.	Dissociatiegraad α	$K = c\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$
0.10.0	0 91	0.12 [2])
0.4991	0 74	1.05
0.7486	0 67	1.02
0.9981	0.651	1.21
		gemiddeld 1.05

Opvallend is het, dat de verdunningswet hier tot vrij groote concentraties van toepassing blijkt. Het zou daarom zeer de moeite waard zijn de reeks naar grootere concentraties te vervolgen om te zien waar de afwijkingen beginnen op te treden.

Dat de vriespuntsmethode, wat nauwkeurigheid betreft, bij de dampspannings- en kookpuntsmethode ten achter staat volgt ook weer hieruit, dat uit de waarnemingen van Loomis, Jones en Getman zooals uit de tabel hieronder blijkt, zich geen constante waarden voor K laten berekenen.

[1]) Aan de absolute grootte van K mag niet te veel waarde worden gehecht daar een kleine fout in de gevoeligheid van den manometer zéér vergroot wordt overgebracht op K.

[2]) Grootere verdunningen kunnen langs dezen weg niet ter controle van de verdunningswet dienst doen, daar de waarnemingsfout dan te grooten invloed verkrijgt. Bij de concentratie 0.1 gr. mol. per 1000 gr. H_2O is deze invloed reeds tamelijk groot. Was b.v. bij deze concentratie een kookpuntsverhooging van 0.1° inplaats van 0.099° gevonden dan zou $\alpha = 0.93$ geweest zijn en $K = 1.23$.

TABEL IX.

KNO_3.

Uit de vriespuntsbepalingen.

Concentratie.	Dissociatiegraad α	$K = c \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$	
0.05	0.83	0.21	LOOMIS [1]).
0.10	0 78	0 28	
0.20	0.71	0.35	
0.40	0.69	0.78	JONES en GETMAN.
0.50	0.65	0.61	
1.00	0.47	0.41	

Het feit echter, dat BILTZ [2]) bij caesiumnitraat-oplossingen door middel van de vriespuntsmethoden tot zeer goed overeenstemmende konstanten geraakte, rechtvaardigt de hoop, dat bij zeer nauwkeurig werken ook langs dezen weg bij KNO_3-oplossingen de verdunningswet geldig zal blijken te zijn.

Met Dr. BILTZ ben ik overeengekomen, dat door hem de chloraten, perchloraten en permanganaten en door mij de nitraten in hun gedrag ten opzichte van de verdunningswet zullen worden onderzocht.

Genoemde zouten vertoonen weinig neiging tot complex-vorming en zijn daarom voor genoemd doel het meest geschikte materiaal.

Amsterdam, Febr. 1904.

Scheikundig Laboratorium der Universiteit

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt namens den Heer P. VAN ROMBURGH eene mededeeling aan over: *„Het Ocimeen"*.

In de December-vergadering van 1900 had ik de eer der Akademie eene mededeeling aan te bieden over de aetherische olie uit een Ocimum Basilicum L., welke, behalve een groote hoeveelheid eugenol, een koolwaterstof van de formule $C_{10}H_{16}$ bevat, waaraan ik den naam *Ocimeen* gaf. Het eigenaardig gedrag dier koolwaterstof herinnerde aan dat der door SEMMLER ontdekte olefinische terpenen onder welke het myrceen, uit Bay-oil afgescheiden door POWER en

1) Phys. Rev. 3, 279 (1896).

2) l.c.

KLEBER, het best bekend was. Het ocimeen bleek echter met 't myrceen niet identisch.

Nu is eenigen tijd geleden [1]) door CHAPMAN aangetoond, dat in de aetherische olie van de hop ongeveer 40—50 °/₀ van een olefinisch terpeen voorkomt, 't welk hij voor identisch houdt met myrceen. In zijne verhandeling neemt CHAPMAN aanstoot aan mijne waarneming, dat myrceen niet zoo veranderlijk is als POWER en KLEBER beweren, volgens welke onderzoekers deze stof zich na een week staan polymeriseert, terwijl ik het maanden lang — natuurlijk in een behoorlijk gesloten flesch — kon bewaren. CHAPMAN beroept zich op HARRIES om de onbestendigheid van myrceen aan te toonen. Ter aangewezen plaatse [2]) leest men echter, dat de polymerisatie „sehr leicht zu bewirken ist durch längeres Stehen oder durch mehrstündiges Erhitzen auf 300°", terwijl SEMMLER [3]) in overeenstemming met mijne waarnemingen zegt, dat hij 't „überhaupt nicht so leicht veränderlich" vond.

Het olefinisch terpeen uit hop heeft, evenals ocimeen, het vermogen om zuurstof te absorbeeren. Bij een door CHAPMAN genomen proef werd door 1 cM^3. van het hop-terpeen in drie dagen 16 cM^3. zuurstof geabsorbeerd. Ik zelf vond vroeger reeds, dat myrceen in denzelfden tijd geen noemenswaardige hoeveelheid (slechts fracties van een cM^3.) zuurstof opneemt en bij herhaling mijner proeven onlangs, zag ik mijne vroegere waarneming bevestigd. Liet ik echter het myrceen zeer lang in de buis met zuurstof verwijlen dan begon langzamerhand het gasvolume te verminderen en wel met toenemende snelheid, zoodat na 16 dagen 30 cM^3. geabsorbeerd waren. Van *ocimeen*, dat in een goed gesloten flesch gedurende drie jaren bewaard was en tweemaal de reis van Java en terug gemaakt had, nam 1 cM^3. onder schijnbaar dezelfde omstandigheden [4]) in 11 uren 17,8 cM^3. zuurstof op; ook bij dit terpeen vond ik, dat de absorptie nadat er oxydatie was ingetreden sneller verliep, zoodat er op den tweeden dag bijv. 2 cM^3. *per uur* opgenomen werd.

Toch zou ik, op grond van de zuurstofabsorptie alleen, niet durven beweren dat het hop-terpeen niet identisch is met myrceen, omdat voortgezette proeven met ocimeen mij leerden, dat — onder nog niet volkomen zeker bepaalde omstandigheden — ook deze koolwaterstof soms wel een dag met zuurstof in aanraking kan zijn zonder daarvan

---

1) Journ. of the Chem. Soc. Trans 1903. **83** p. 505.

2) Berl. Ber. (1902). **35** S. 3259.

3) Berl. Ber. (1901). **34** S. 3126.

4) Gebruikt werden buizen van 1,5 cM. diameter.

van beteekenis op te nemen [1]). Is echter de opneming eens begonnen dat gaat zij met vrij groote snelheid voort.

Door de inwerking der zuurstof ontstaat een kleurlooze kleverige stof.

Ik hoop binnenkort meer uitvoerig op deze proeven terug te komen.

In dezelfde verhandeling spreekt CHAPMAN twijfel uit omtrent „the chemical individuality" van het ocimeen. Wees ik in mijne vorige mededeeling er reeds op, dat èn het kookpunt bij 20 mM., èn het gedrag bij distillatie bij gewone luchtdrukking èn de brekingsindex van ocimeen en myrceen aanzienlijk verschillen, thans kan ik nog meer feiten aanvoeren, die ontwijfelbaar aantoonen, dat ocimeen en myrceen verschillende verbindingen zijn.

De Heer C. J. ENKLAAR, chem. docts., die in het Utrechtsche Laboratorium de studie van het ocimeen ter hand genomen heeft, herhaalde in de eerste plaats de bepaling van den brekingsindex van deze koolwaterstof en vond voor een met zorg over natrium gefractionneerd product $n_D = 1.4872$ en $n_D = 1.4867$, welke waarden met de vroeger door mij met een ander apparaat gevondene $n_D = 1.4861$ voldoende overeenstemmen. Voor myrceen is $n_D = 1.4674$ gevonden door KLEBER en POWER, terwijl ik vroeger 1.4685 vond.

SEMMLER (loc. cit.) heeft aangetoond, dat myrceen door behandeling met natrium en alkohol gereduceerd wordt tot dihydro-myrceen. Door dezelfde bewerking toe te passen op ocimeen verkreeg de Heer ENKLAAR een dihydro-ocimeen, dat niet alleen in kookpunt, specifiek gewicht en brekingsindex verschilt van dihydro-myrceen [2]), maar bovendien er zich van onderscheidt doordat 't met broom een *gekristalliseerd* additieproduct levert. Deze onderzoekingen worden voortgezet.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt namens den Heer P. VAN ROMBURGH eene mededeeling aan over: *„Additieproducten van s. trinitrobenzol".*

Eene mededeeling van JACKSON en CLARKE [3]) en eene andere van HIBBERT en SUDBOROUGH [4]), de eerste o.m. over additieproducten van gesubstitueerde nitrobenzolen en dimethylaniline, de laatste over additieproducten van s. trinitrobenzol met gealkyleerde arylaminen,

1) Niet onwaarschijnlijk spelen sporen water of wel sporen van een oxydatieproduct een katalytische rol, althans versch over natrium gedestilleerd ocimeen vertoonde in droge zuurstof genoemde vertraging.

2) Het dihydro-ocimeen kookt bij 763 mM. drukking bij 168°. Bij 21 mM. is het kookpunt 65°. Het S. G. is 0.775 bij 15°. Van dihydro-myrceen is het kookpunt 171°.5—173°.5 bij gewone drukking en het S. G. 0.7802.

3) Berl. Ber. (1904), S. 177.

4) Proc. Chem. Soc. **19** p. 225.

geeft mij aanleiding er de aandacht op te vestigen, dat ik mij sinds lang met de studie van de additieproducten van m. dinitro- en s. trinitrobenzol heb beziggehouden en behalve de vroeger door mij beschreven producten er nog een groot aantal met verschillende aromatische aminen (zooals de toluidinen, phenyleendiaminen, benzidine en hunne alkylderivaten, carbazol enz.) ervan bereid heb, waarover ik ter andere plaatse, nadat het kristallographisch onderzoek van vele dier verbindingen, dat Dr. F. M. JAEGER welwillend op zich genomen heeft, afgeloopen zal zijn, uitvoerig zal handelen.

s. Trinitrobenzol verbindt zich, evenals picrinezuur, behalve met benzol en naphtaline [1]) met verschillende aromatische koolwaterstoffen. Zoo geeft 't met *anthraceen* fraai oranje naalden (smpt. 161°), met een *methylanthraceen* meer roodachtig gekleurde naalden (smpt. 138°), met *phenanthreen* een oranje (smpt. 151°), met *fluoreen* een fraai roode verbinding.

In al deze verbindingen vindt men, dat 1 mol. s. trinitrobenzol verbonden is met 1 mol. van de koolwaterstof.

Met α broomnaphtaline geeft s. trinitrobenzol eene fraai citroengele verbinding (smpt. 139°), evenzoo met dibenzylideenaceton.

Gesubstitueerde aromatische amidoverbindingen zooals anthranilzuur, p. amidoacetophenon, m. en p. amidobenzoëzure aethylester met s. trinitrobenzol in alkoholische oplossing saamgebracht, vormen gemakkelijk gekleurde, goed gekristalliseerde verbindingen, waarvan de eerste oranje, de andere rood zijn. p. Amidobenzoëzuur verbindt zich moeielijker, terwijl het mij niet gelukt is met m. nitrobenzoëzuur, dat een sterker zuur is dan zijne isomeeren, een additieproduct te krijgen.

Onder de genoemde verbindingen zijn er, die voor de herkenning van sommige lichamen in de handen van den microchemicus vermoedelijk wel van eenig belang zullen zijn.

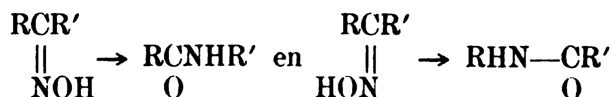
Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt aan als mededeeling No. 7 *over intramoleculaire verschuivingen:* C. A. LOBRY DE BRUYN en C. H. SLUITER. „*De* BECKMANN'*sche verschuiving; de omzetting van acetophenonoxim in acetanilide en hare snelheid.*"

Onder de vele intramoleculaire verschuivingen welke in de organische chemie bekend zijn behoort die, aan welke de naam van BECKMANN verbonden is, door de uitgebreidheid van haar gebied en door hare wetenschappelijke beteekenis, wel mede tot eene der be-

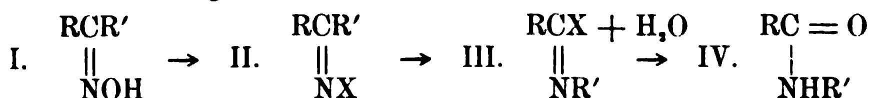
---

[1]) HEPP, Ann. d. Chemie **215**, S. 376.

langrijkste. Zij bestaat, zooals bekend is, in den overgang der oximen, onder den invloed van een zeker aantal agentia, in de isomere zuuramiden, aldus: $R_2CNOH \rightarrow RCONHR$. Hare uitgebreidheid springt in 't oog indien men bedenkt dat alle ketonen en aldehyden in staat zijn oximen te geven en dat een groot deel daarvan, vooral der ketoximen, de verschuiving kan ondergaan. Hare wetenschappelijke beteekenis volgt, behalve uit haar belang als zoodanig, ook nog uit het feit dat men door hare toepassing op de stereoisomere ketoximen in staat is geweest de configuratie van die stereoisomeren te bepalen, aldus:



De verschuiving vindt meestal plaats onder den invloed van verschillende agentia, zooals zwavelzuur, zoutzuur, phosphorpentachloride en -oxyde, zuurchloriden, azijnzuur met zijn anhydride en HCl, zinkchloride, alkalien. Daar deze stoffen altijd in relatief groote hoeveelheden worden toegepast, wordt als zeer waarschijnlijk aangenomen dat de eigenlijke verschuiving bijna altijd betrekking heeft op tusschenprodukten, additieprodukten of derivaten der oximen, welke overigens in sommige gevallen zijn afgescheiden. [1]) Deze tusschenprodukten bevatten dan een negatieve groep (of de groep OK) aan de stikstof, welke met de aan C gebondene alkyl- of arylgroep van plaats wisselt. Bij de daaropvolgende behandeling met water wordt dan het amid geboren. Men heeft dan:



Dat nu als groep X, die met R′ van plaats verwisselt, ook de hydroxyl zelf kan fungeeren blijkt uit de interessante waarnemingen van WERNER en BUSS [2]), WERNER en SKIBA [3]), POSNER [4]) en AUWERS en CZERNY [5]), die eenige gevallen van BECKMANN'sche verschuiving hebben waargenomen bij afwezigheid van eenigen agens. Het uit benzhydroximzuurchlorid: $C_6H_5C \,.\, Cl$ o. a. met zilverbenzoaat verkregen



[1]) Zoo kreeg BECKMANN (Ber. 19. 988.), uit $(C_6H_5)_2$ C : NOH en PCl_5 het $C_6H_5CCl : NC_6H_5$. Dat hierbij intermediair eerst $(C_6H_4)_2$ C : NCl ontstaat is wel zeer waarschijnlijk.

[2]) Ber. **27**, 2198 (1894).

[3]) Ber. **32**, 1654 (1899).

[4]) Ber. **30**, 1693 (1897).

[5]) Ber. **31**, 2692.

dibenzhydroximzuur:

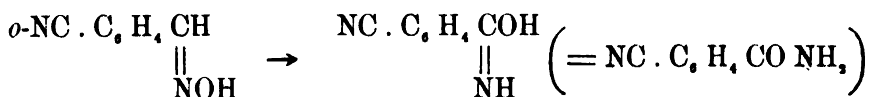
$C_6H_5COCOC_6H_5$ smelt bij 95°; het gaat volgens WERNER en BUSS



NOH

spontaan na eenige dagen over in zijn isomeer

$C_6H_5CO.NHOCOC_6H_5$ sm.pt. 161°; bij verhitting geschiedt zulks sneller. POSNER nam waar dat het *o*-cyaanbenzaldoxim zonder agens boven zijn smeltpunt verhit in zijn isomeer overgaat; het smelt eerst bij 175°, wordt daarna weer vast om bij 203° weer te smelten. Wij hebben hier dus den directen overgang:



$$o\text{-}NC.C_6H_4CH{=}NOH \rightarrow NC.C_6H_4C(OH){=}NH \left(= NC.C_6H_4CONH_2\right)$$

Eindelijk stelden AUWERS en CZERNY vast dat het *o*-oxy- *m*-methylbenzophenonoxim: $HO.H_3CC_6H_3C\text{-}C_6H_5$ bij distillatie op zichzelf



NOH

voor een deel de BECKMANN'sche verschuiving ondergaat.

Deze waarnemingen van WERNER c. s., van POSNER en van AUWERS en CZERNY zijn van fundamenteele beteekenis voor de opvatting omtrent het mechanisme van de BECKMANN'sche verschuiving. Zij bewijzen dat deze belangrijke omzetting wel degelijk een werkelijke intramoleculaire verschuiving is, welke in enkele gevallen bij het oxim optreden kan, in de meeste gevallen echter bij derivaten bij welke aan de stikstof in plaats van de OH-groep een andere negatieve groep of een halogeen getreden is. In dat geval stelt de overgang van II in III de eigenlijke verschuiving voor.

AUWERS en CZERNY wijzen er reeds op dat het door hen waargenomen optreden der verschuiving door distillatie alleen ten zeerste de aandacht verdient. Zij meenen dat deze waarneming er toe voert de BECKMANN'sche verschuiving als een katalytisch proces op te vatten, iets wat BECKMANN zelf ook had uitgesproken. Is het echter geoorloofd te spreken van een katalytisch proces als de katalysator ontbreekt? En nemen AUWERS en CZERNY deze opvatting niet zelf terug als zij zeggen dat „es sich vielmehr handelt um die directe Ueberführung eines weniger stabilen Systems in ein stabileres"?

De BECKMANN'sche verschuiving nu is tot nu toe niet aan een dynamisch onderzoek onderworpen geweest. Dat men hierbij in de meeste gevallen de verschuiving der tusschenproducten en niet der oximen zelve zal bestudeeren ontneemt niets aan de wenschelijkheid en de mogelijke belangrijkheid van zulk eene studie.

Het oxim dat in de eerste plaats aan een onderzoek is onder-

worpen is het acetophenonoxim, hetwelk slechts in één vorm bekend is en in het acet-anilid (zooals ook ons bleek quantitatief) overgaat. Zijne configuratie is dus: $C_6H_5—C—CH_3 \rightarrow C_6H_5.\ HN.\ COCH_3$.



HON

De door BECKMANN gevonden verschuiving onder den invloed van geconcentreerd zwavelzuur werd in de eerste plaats in onderzoek genomen. Vooraf moest eene analytische methode, welke veroorloofde het gevormde anilid naast het onomgezette oxim quantitatief te bepalen, worden uitgewerkt. Na meerdere voorloopige proeven bleek dat het anilid, hetwelk na toevoeging van water ontstond, door koking gedurende eenige uren totaal werd gehydrolyseerd en dat daarna het azijnzuur quantitatief kon worden afgedistilleerd en getitreerd, zonder dat de overmaat van oxim hinderlijk was. Bepaald werd dus de snelheid waarmee het anilid ontstond. Bij de uitvoering der proeven werd $2^1/_2$ gr. oxim opgelost in 50 of 100 c.c.m. zwavelzuur dat vooraf op de temperatuur waarbij de proef genomen werd (60° of 65°), was verwarmd; na bepaalde tijden werd eene zekere hoeveelheid uit de in een thermostaat geplaatste flesch gepipeteerd en opgewerkt.

De reactie bleek te zijn van de eerste orde en, daar de snelheidsconstante met de concentratie niet veranderde, monomoleculair. Zoo werd bij 65° $k = 0{,}0019$ gevonden, zoowel voor eene oplossing van 2,5 gr. oxim in 50 c.c.m. als in 100 c.c.m. zwavelzuur van 93.6°/₀, (tijd in min.; halve omzetting na 160 min.)

De omzettingssnelheid neemt toe met de concentratie van het zuur, zooals blijkt uit de volgende lijst:

Temp. 60°, conc. H_2SO_4.	snelh. const.	tijd halve omzett.
93.6	0,0011	275 min.
94.6	13	232
97.2	38	75
98.7	70	43

Bij 65° gaf een zwavelzuur van 86.5°/₀ een const. van 0,0006 (tijd halve omzett. = 501 min.) Met zuur van 99.2°/₀ was bij 60° na 15 min. zoo goed als al 't oxim omgezet.

De invloed van de temperatuur blijkt uit de volgende cijfers:

bij 60°, H_2SO_4 v.93.6 °/₀, $k = 0{,}0011$; H_2SO_4 v.94 6 °/₀, $k = 0{,}0013$
65°, „ „ „ $= 0{,}0019$ „ „ „ $= 0{,}0021$

De temp. coefficient is dus per 10° ongeveer = 3.

Eene oplossing van SO_3 in chloroform bleek het oxim niet om te zetten.

De resultaten van dit onderzoek bevestigen dus de opvatting dat men bij de BECKMANN'sche omzetting met eene werkelijke intramoleculaire verschuiving te maken heeft. Indien ook bij de toepassing van het zwavelzuur eene intermediaire verbinding optreedt (wat nog niet zeker bewezen hoewel zeer waarschijnlijk is [1])) dan blijkt uit onze proeven dat die vorming (dus de overgang I in II) met onmeetbaar groote snelheid plaats vindt. Hierop wijst trouwens de zeer merkbare warmteontwikkeling, die bij menging van het oxim met de geconcentreerde zwavelzuren optreedt.

Aanhangsel. In de laatste jaren heeft STIEGLITZ, alleen en in samenwerking met anderen (Am. Ch. J. v. 1896 e. v.) zich met het onderzoek der BECKMANN'sche verschuiving bezig gehouden. De opvattingen waartoe STIEGLITZ komt, kunnen, naar het mij voorkomt, niet geheel worden aanvaard. Onlangs heeft deze chemicus in een afzonderlijk artikel: „on the BECKMANN rearrangement" (Am. Ch. J. **29**.49 (1903)) zijne conclusies samengevoegd. Hij komt dan tot de volgende voorstellingen.

De analogie van de HOFMANN'sche omzetting der amiden in aminen met de BECKMANN'sche verschuiving (eene analogie waarop HOOGEWERFF en VAN DORP het eerst de aandacht hebben gevestigd (Rec. **6**.373, **8**.173 enz.)) en het feit dat de zuuraziden van CURTIUS onder stikstofontwikkeling in dezelfde isocyanaten overgaan, welke ook bij de HOFMANN'sche omzetting intermediair optreden, voert STIEGLITZ er toe, te trachten, deze reacties van uit eenzelfde oogpunt te verklaren. Hij meent dat bij de drie genoemde omzettingen intermediair molecuulstukken met eenwaardigen stikstof zouden moeten ontstaan; bij de aziden bijv. $CH_3CO.N.N_2 \rightarrow CH_3CO.N: + N_2$; bij de bromamiden, bijv. $CH_3CONHB_2 \rightarrow CH_3CO.N: + HBr$. Deze molecuulstukken zouden dan direct in het isocyanaat overgaan: $CH_3—CO.N: \rightarrow CONCH_3$. Om nu bij den overgang der oximen in amiden tot dergelijke molecuulresten met eenwaardige N-atomen te kunnen komen, neemt STIEGLITZ aan dat bij de inwerking van bijv. PCl_5 eerst HCl aan het oxim zou worden geaddeerd: $R_2C = NOH + HCl \rightarrow R_2CCl—NHOH$; dit additieproduct verliest dan onder den invloed van het PCl_5 een mol. water en geeft $R_2CCl—N:$, welke molecuulrest zou overgaan in $RCCl = NR$, dat dan bij behandeling met water tot het amid wordt.

Nu is vooreerst niet in te zien van waar het HCl, dat geaddeerd wordt aan het oxim, komen moet; wel is bekend dat men uit

[1]) Voegt men bij eene aetherische oplossing van het oxim eene oplossing van zwavelzuur in aether dan ontstaat een praecipitaat, waarvan de aard nader zal worden vastgesteld.

sommige oximen met PCl_5 onder HClvorming verbindingen als $R_2C\,ClN$ heeft verkregen; deze vorming wordt echter niet door STIEGLITZ bedoeld. Ook is niet in te zien hoe het zwavelzuur, werkende als „dehydrating reagent" bij de verschuiving eerst een mol. water zal doen opnemen om het daarna op andere wijze weer te onttrekken; evenmin hoe de omzetting onder invloed van bijv. P_2O_5 of $Zn\,Cl_2$ met de opvatting van STIEGLITZ is overeen te brengen. Vervolgens noemt STIEGLITZ zelf als een bezwaar tegen zijn eigen voorstelling dat: „it does not agree so well with the more obscure relations of the theory of stereoisomerism of ketoximes and their influence on the rearrangement of these isomers. It is hoped that future work will remove this difficulty". (Am. Ch. 7, **29**, 67). De moeilijkheid ligt n. l. hierin dat STIEGLITZ's opvatting volstrekt geen rekening houdt met een feit, dat juist van fundamenteele beteekenis is, n. l. met het ontstaan van twee verschillende amiden uit de twee stereoisomere ketoximen; deze laatste toch moeten volgens STIEGLITZ voeren tot hetzelfde tusschenproduct waaruit ook slechts hetzelfde amid zou kunnen ontstaan. En eindelijk zijn de door WERNER c.s., door POSNER en door AUWERS en CZERNY gevonden overgangen van een oxim in het isomere amid, buiten den invloed van eenig agens om, in directe tegenspraak met zijne opvatting.

STIEGLITZ heeft in zijne laatste theoretische verhandeling de omzetting van nog andere hydroxylaminederivaten gemeend te kunnen terugbrengen tot de intermediaire vorming van molecuulstukken met univalenten stikstof; hij vat deze allen onder den naam van BECKMANN'sche verschuiving samen.

Dat die samenvoeging niet geoorloofd is heb ik, naar ik meen, aangetoond. Indien zij het was dan zou overigens n. m. m. de historische ontwikkeling vorderen dat men de BECKMANN'sche verschuiving, als de jongere, bracht tot de HOFMANN'sche en niet omgekeerd.

Het komt mij echter, om verwarring te vermijden, bepaald noodig voor, elk der hier bedoelde transformatie's hare eigen naam te doen behouden en ze te blijven onderscheiden. Voor de CURTIUS'sche omzetting: $CH_3CON\,.\,N_2 \rightarrow CONCH_3 + N_2$ is zeker het aannemen van het intermediair optreden van een molecuulrest $CH_3CO\,.\,N$: toe te laten; voor de HOFMANN'sche verschuiving $CH_3CONHBr \rightarrow CONCH_3 + HB_2$ is zulks mogelijk maar niet noodzakelijk; ook $BrCONHCH_3$ of

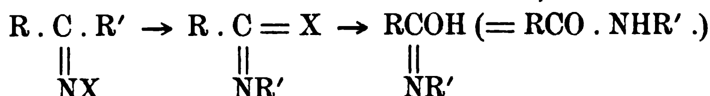
$$Br\,.\,C\begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown\!\!\diagdown NCH_3 \end{matrix}$$

kan als tusschenproduct zijn gevormd; eindelijk kan

---

1) $X = Cl, Br, OH$ of SO_4H [resp. H_2SO_4], $OCOCH_3$.

voor de BECKMANN'sche verschuiving



$$\underset{\text{NX}}{\overset{\text{R . C . R}'}{\|}} \rightarrow \text{R . C} = \text{X} \rightarrow \text{RCOH} \ (= \text{RCO . NHR}' .)$$

eenzelfde mechanisme als voor de HOFMANN'sche worden toegelaten, echter niet n. m. m. het optreden van een molecuulstuk met eenwaardigen stikstof.

Het physisch-chemisch onderzoek van de BECKMANN'sche verschuiving wordt voortgezet. L. D. B.

Amsterdam, Februari 1904. *Organ. chem. lab. d. Univ.*

Wiskunde. — De Heer KORTEWEG biedt namens den Heer L. E. J. BROUWER een mededeeling aan: *„Over een splitsing van de continue beweging om een vast punt O van R_4 in twee continue bewegingen om O van R_3's."*

Twee platte vlakken in R_4, die twee gelijke standhoeken maken, heeten onderling „rechts gelijkhoekig", indien het eene (met zijn normaalvlak) draaiingsvlak is bij een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing om het andere en diens normaalvlak.

„Overeenkomstige halfstralen" door het snijpunt van twee gelijkhoekig snijdende vlakken zullen we de beenen van eenzelfden scherpen standhoek noemen.

Zooals bekend is, vormt een rechts of links gelijkhoekig vlakkenstel een oneindigheid van de tweede orde. Een bepaald rechts gelijkhoekig stel kan met een bepaald links gelijkhoekig stel natuurlijk niet meer dan één vlakkenpaar gemeen hebben (twee vlakkenparen toch kunnen elkaar niet te gelijk rechts en links gelijkhoekig snijden); maar één vlakkenpaar hebben ze steeds gemeen. We zullen laten zien, hoe we dat gemeenschappelijk vlakkenpaar kunnen vinden.

Een paar snijdende vlakkenparen van de beide stellen is natuurlijk direct aan te wijzen. Daartoe brengen we maar door een willekeurigen halfstraal OC de vlakken, behoorende tot de beide stellen; de normaalvlakken daarvan snijden dan elkaar volgens een tweeden halfstraal OD. OCD is het eene standvlak dier beide vlakkenparen. In het tweede standvlak geven de vier vlakken vier snijlijnen, stel OH, OF, OK, OG zóó, dat de beschouwde vlakkenparen zijn OCH; ODK en OCF; ODG. Onderstaande figuren worden ondersteld te liggen in die twee standvlakken.

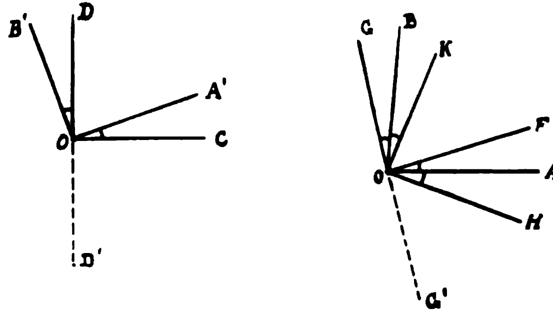


Fig. 1.

Laat nu het vlakkenpaar OCH; ODK behooren tot het gegeven rechts gelijkhoekige stel; en OCF; ODG tot het gegeven links gelijkhoekige.

De halfstralen in het tweede standvlak zijn òf zoo geteekend, dat

$$\begin{cases} OH \rightarrow OC \\ OK \rightarrow OD \end{cases} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing is, of zóó dat

$$\begin{cases} OH \rightarrow OC \\ OK \rightarrow OD' \end{cases}$$

dat is. We zullen het eerste onderstellen (voor het tweede geval gaat de redeneering geheel analoog). Dan is ook

$$\begin{cases} OF \rightarrow OC \\ OG \rightarrow OD \end{cases}$$

een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing; immers de vlakken OFC en OGD zijn met deze draaiingszinnen mee tot samenvalling te brengen met de vlakken OHC en OKD, die de draaiingszinnen

$$\begin{cases} OH \rightarrow OC \\ OK \rightarrow OD \end{cases}$$

hebben. Derhalve is

$$\begin{cases} OF \rightarrow OC \\ OG' \rightarrow OD \end{cases} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

een links gelijkhoekige dubbeldraaiing.

Zijn nu verder OA en OB bissectrices der hoeken HOF en KOG, en is $\angle COA' = \angle DOB' = \angle HOA = \angle FOA = \angle KOB = \angle GOB$ gemaakt, dan is het vlakkenpaar

$$\begin{cases} AOA' \\ BOB' \end{cases}$$

draaiingsvlakkenpaar, zoowel bij de rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing (1), als bij de links gelijkhoekige dubbeldraaiing (2). Het

is dus het gezochte gemeenschappelijk vlakkenpaar der beide vlakkenstellen.

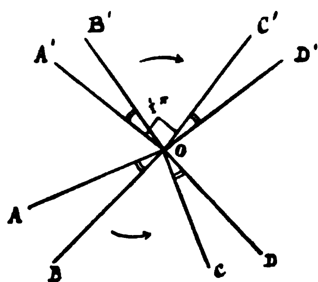


Fig. 2.

We willen ons nu eens denken, dat door twee willekeurige halfstralen OA en OB twee elkaar links gelijkhoekig snijdende vlakken zijn gebracht, en nader beschouwen den stand, dien twee zulke vlakken hebben ten opzichte van het vlak OAB en het normaalvlak daarvan. We noemen de bedoelde links gelijkhoekige vlakken α en β; verder $OAB:\gamma$ en het normaalvlak daarvan δ. In fig. 2 liggen de naar boven getrokken lijnen in δ, de naar onder getrokkene in γ.

OCC'' is het standvlak van γ en α, door α gesneden volgens OC, door γ volgens OF. Fig. 3 is ondersteld te liggen in dat standvlak. We hebben verder in fig. 1 de hoeken $A'OB'$, $C''OD'$ en $COD = \angle AOB = \varphi$ gemaakt, en de in die vlakken aangegeven draaiingszinnen behooren bij een rechtsche dubbeldraaiing. Fig. 4 is ondersteld te liggen in het vlak ODD', en de lijnen OG en OG' zijn zóó daarin getrokken, dat $ODGD'G' \cong OCFC''F'$.

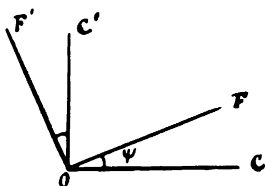


Fig. 3.

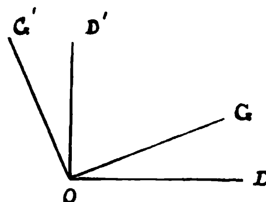


Fig. 4.

Het vlak BOG gaan we nader beschouwen. Projecteeren we OB en OG beide op α, dan is 't niet moeilijk in te zien, dat de uitvoering van die beide, elk voor zich driedimensionale bewerkingen tot resultaat geeft twee lijnen OH en OK, onderling loodrecht (zie fig. 5, ondersteld te liggen in α).

De projecteerende vlakken zijn achtereenvolgens: OBF' (fig. 6) en OGA' (fig. 7).

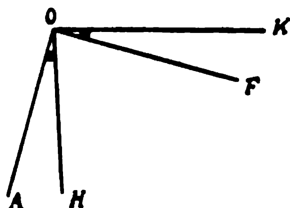


Fig. 5.

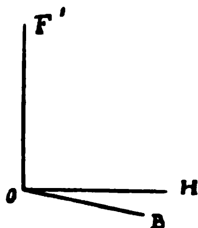


Fig. 6.

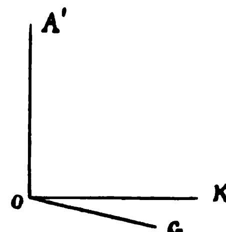


Fig. 7

en dat daarin OB aan den anderen kant van OH, als OF', en OG aan den anderen kant van OK, als OA' is gelegen, terwijl $\angle HOB = \angle KOG$, zien we direct, als we ons achtereenvolgens in de beide driedimensionale ruimten, waarin het projecteeren geschied is, geplaatst denken.

We zien dus, dat het vlak BOG twee onderling loodrechte halfstralen heeft, die gelijke hoeken maken met α en zich op α projecteeren volgens twee loodrechte halfstralen, n.l. OB en OG, die zich projecteeren volgens OH en OK; het kenmerk van gelijkhoekige snijding.

Onderzoeken we nog van welk soort die gelijkhoekige snijding is, dan merken we op, dat, daar OB in OG wordt overgevoerd door de gelijkhoekige dubbeldraaing

$$OF' \rightarrow OA'$$
$$OH \rightarrow OK$$

en deze van dezelfde soort is als

$$OF' \rightarrow OA'$$
$$OA \rightarrow OF$$

welke weer tot samenvalling kan worden gebracht met

$$OC' \rightarrow OA'$$
$$OA \rightarrow OC$$

door een enkele draaiing om het vlak OAA', de soort van gelijkhoekige snijding dezelfde is als de soort der dubbeldraaiing

$$OC' \rightarrow OA'$$
$$OA \rightarrow OC$$

en die is volgens de gegevens linksch.

Het vlak OBG is dus identiek met het vlak β, want door OB kan maar één met α links gelijkhoekig vlak gaan.

Voeren we nu in de notatie „$\begin{pmatrix} ab \\ cd \end{pmatrix}$ rechts gelijkhoekig", (beduidend, voor $abcd$ vier halfstralen door O, dat de vlakken (ab) en (cd) rechts gelijkhoekig zijn, en dezelfde rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing, die a in b overvoert, ook c in d overvoert), dan is

$$\begin{pmatrix} OA, OB \\ OF, OG \end{pmatrix}$$

rechts gelijkhoekig, en de bijbehoorende rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing voert α in β over. M. a. w. we hebben bewezen de

Stelling 1. Is $\begin{pmatrix} ab \\ cd \end{pmatrix}$ rechts gelijkhoekig, dan is $\begin{pmatrix} ac \\ bd \end{pmatrix}$ links gelijkhoekig; of in een anderen, hoewel iets minder zeggenden vorm:

Door een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing gaat elk vlak over in een dat daarmee links gelijkhoekig is.

Laten nu 3 halfstralen *abc* (wier stand natuurlijk den stand van R_4 bepaalt) na eenige rechts gelijkhoekige dubbeldraaiingen zijn gekomen in den stand *def*, dan is $\begin{pmatrix} ab \\ de \end{pmatrix}$ links gelijkhoekig en $\begin{pmatrix} ac \\ df \end{pmatrix}$ links gelijkhoekig; dus $\begin{pmatrix} ad \\ be \end{pmatrix}$ rechts gelijkhoekig en $\begin{pmatrix} ad \\ cf \end{pmatrix}$ rechts gelijkhoekig, dus ten slotte

$$\begin{pmatrix} ad \\ be \\ cf \end{pmatrix}$$

rechts gelijkhoekig; m. a. w. de eindstand ware uit den beginstand ook door een enkele rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing te verkrijgen geweest; waarmee bewezen is de

Stelling 2. Gelijkhoekige dubbeldraaiingen van dezelfde soort vormen een groep.

Laten gegeven zijn twee rechts gelijkhoekige stellen, en twee halfstralen OA en OB, door elk van welke we de tot beide stellen behoorende vlakken brengen, dan zal de links gelijkhoekige dubbeldraaiing, die OA in OB overvoert, tegelijk den in OA gevormden tweevlakshoek in den in OB gevormden overvoeren, derhalve:

Stelling 3. Twee rechts gelijkhoekige stellen vormen in elken halfstraal denzelfden hoek, dien we den hoek der beide stellen kunnen noemen.

De verkregen resultaten zullen we verifieeren, door stelling 1 en 3 analytisch af te leiden, welke afleiding ook nog wel eenig nieuw licht afwerpt.

Zij gegeven een rechthoekig coördinatenstelsel zóó, dat

$$\begin{pmatrix} OX_2, & OX_3 \\ OX_1, & OX_4 \end{pmatrix}$$

rechts gelijkhoekig is. Dan geldt hetzelfde voor

$$\begin{pmatrix} OX_3, & OX_1 \\ OX_2, & OX_4 \end{pmatrix} \text{ en } \begin{pmatrix} OX_1, & OX_2 \\ OX_3, & OX_4 \end{pmatrix}.$$

Een halfstraal α door O bepalen we door zijn vier richtingscosinussen $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$.

Een plat vlak gaande door de halfstralen α en β met draaiingszin van α naar β, door zijn zes stellingscoëfficienten (d. w. z. projecties van een eenheidsvector) $\lambda_{23}, \lambda_{31}, \lambda_{12}, \lambda_{14}, \lambda_{24}, \lambda_{34}$, die bepaald zijn door de volgende betrekkingen, als we $\alpha_2 \beta_3 - \alpha_3 \beta_2$ voorstellen door ξ_{23}:

$$\lambda_{23} = \frac{\xi_{23}}{+\sqrt{\xi_{23}^2 + \xi_{31}^2 + \xi_{12}^2 + \xi_{14}^2 + \xi_{24}^2 + \xi_{34}^2}} \text{ enz.}$$

We moeten het positieve teeken in den noemer nemen, want λ_{23}

moet positief gevonden worden, wanneer de projectie van α op OX_2X_3 naar die van β op OX_2X_3 door den uitspringenden hoek draait in denzelfden zin, als OX_2 naar OX_3; en in datzelfde geval geeft ξ_{23} ons een positieve waarde. Stellen we dus dien positieven noemerwortel voor door K, dan:

$$\lambda_{23} = \frac{\xi_{23}}{K}\,;\ \lambda_{31} = \frac{\xi_{31}}{K} \text{ enz.}$$

Een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing kunnen we geven door het rechts gelijkhoekige draaiingsvlakkenstel met draaiingszin en den hoek, waarover gedraaid wordt.

Voor al die draaiingsvlakken hebben

$$\lambda_{23} + \lambda_{14}$$
$$\lambda_{31} + \lambda_{24}$$
$$\lambda_{12} + \lambda_{34}$$

dezelfde waarden. Deze drie waarden a_1, a_2, a_3, benevens de cosinus van den hoek, waarover gedraaid wordt a_4, kunnen we nemen als bepalende grootheden der rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing. Een draaiing $< 2\pi$ is daardoor eenduidig bepaald (immers of de draaiingshoek $\gtrless \pi$ is, wat door de cosinuswaarde a_4 in het midden wordt gelaten, volgt uit het teeken der a_1, a_2, a_3).

Laat nu een willekeurige halfstraal α door de draaiing overgevoerd worden in β, dan geldt voor elk stralenpaar $\alpha\beta$:

$$\begin{aligned}
\alpha_2\beta_3 - \alpha_3\beta_2 + \alpha_1\beta_4 - \alpha_4\beta_1 &= K\,.\,a_1\\
\alpha_3\beta_1 - \alpha_1\beta_3 + \alpha_2\beta_4 - \alpha_4\beta_2 &= K\,.\,a_2\\
\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1 + \alpha_3\beta_4 - \alpha_4\beta_3 &= K\,.\,a_3\\
\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 + \alpha_3\beta_3 + \alpha_4\beta_4 &= a_4.
\end{aligned}$$

Bedenken we echter, dat $K = +\sqrt{\sin^2\vartheta}$, als ϑ de draaiingshoek is, dan blijkt K ook een constante voor alle stralenparen, zoodat we $K.a_1$, $K.a_2$, $K.a_3$ en a_4 als bepalende grootheden der dubbeldraaiing kunnen nemen die we zullen noemen $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$; en we schrijven de betrekkingen:

$$\left.\begin{aligned}
-\alpha_4\beta_1 - \alpha_3\beta_2 + \alpha_2\beta_3 + \alpha_1\beta_4 &= \pi_1\\
\alpha_3\beta_1 - \alpha_4\beta_2 - \alpha_1\beta_3 + \alpha_2\beta_4 &= \pi_2\\
-\alpha_2\beta_1 + \alpha_1\beta_2 - \alpha_4\beta_3 + \alpha_3\beta_4 &= \pi_3\\
\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 + \alpha_3\beta_3 + \alpha_4\beta_4 &= \pi_4
\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (H)$$

waarin we tevens de eerste leden naar $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ gerangschikt hebben.

We merken nu op:

$$\pi_1^2+\pi_2^2+\pi_3^2+\pi_4^2=K^2\{(\lambda_{23}^2+\lambda_{31}^2+\lambda_{12}^2+\lambda_{14}^2+\lambda_{24}^2+\lambda_{34}^2)+ \\ +2(\lambda_{23}\lambda_{14}+\lambda_{31}\lambda_{24}+\lambda_{12}\lambda_{34})\}+a_4^2. \\ =K^2(1+2\times 0)+a_4^2 \\ =\sin^2\vartheta+\cos^2\vartheta \\ =1.$$

We kunnen dus $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$ beschouwen als richtingscosinussen van een halfstraal door O in R_4, en een rechtsche gelijkhoekige dubbeldraaiing voorstellen door een halfstraal door O in R_4, die haar ondubbelzinnig bepaalt. (Een halfstraal *zonder* lengte; later zullen we haar, evenecns ondubbelzinnig, bepalen door een halfstraal *met* lengte, dus een lijnvector, in R_3).

Beschouwen we verder den determinant op de coëfficienten van $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ in (H), dan blijkt die te voldoen aan al de voorwaarden eener orthogonaaltransformatie.

We kunnen de transformatie met dien determinant

$$\begin{matrix} -a_4 & -a_3 & +a_2 & +a_1 \\ +a_3 & -a_4 & -a_1 & +a_2 \\ -a_2 & +a_1 & -a_4 & +a_3 \\ +a_1 & +a_2 & +a_3 & +a_4 \end{matrix}$$

noemen de $(+r)$ a-transformatie; zij treedt op in de betrekkingen (H), als de eerste leden zijn geschikt naar de richtingscosinussen van den eindstand van den draaienden halfstraal. Worden die geschikt naar de richtingscosinussen van den beginstand, dan wordt de determinant der coëfficienten

$$\begin{matrix} \beta_4 & \beta_3 & -\beta_2 & -\beta_1 \\ -\beta_3 & \beta_4 & \beta_1 & -\beta_2 \\ \beta_2 & -\beta_1 & \beta_4 & -\beta_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 . \end{matrix}$$

die we zullen noemen de $(-r)$ β-transformatie.

Geheel analoog hebben we bij links gelijkhoekige dubbeldraaiingen $(\varrho_1\,\varrho_2\,\varrho_3\,\varrho_4)$ bilineaire homogene vergelijkingen tusschen de richtingscosinussen van begin- en eindstand van een halfstraal, stel weer a en β, die, gerangschikt naar de β's, geven als determinant der coëfficienten

$$\begin{matrix} a_4 & -a_3 & a_2 & -a_1 \\ a_3 & a_4 & -a_1 & -a_2 \\ -a_2 & a_1 & a_4 & -a_3 \\ a_1 & a_2 & a_3 & a_4 . \end{matrix}$$

de $(+l)$ α-transformatie, en gerangschikt naar de α's:

$$\begin{matrix} -\beta_4 & \beta_3 & -\beta_2 & \beta_1 \\ -\beta_3 & -\beta_4 & \beta_1 & \beta_2 \\ \beta_2 & -\beta_1 & -\beta_4 & \beta_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 , \end{matrix}$$

de $(-l)$ β-transformatie.

We kunnen nu het volgende uitspreken:

Voert de rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing $(\pi_1\, \pi_2\, \pi_3\, \pi_4)$ den halfstraal $(\alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3\, \alpha_4)$ over in $(\beta_1\, \beta_2\, \beta_3\, \beta_4)$, dan voert de $(+r)$ α-transformatie den halfstraal $(\pi_1\, \pi_1\, \pi_3\, \pi_4)$ over in $(\beta_1\, \beta_2\, \beta_3\, \beta_4)$

en de $(-r)$ β-transformatie den halfstraal $(\pi_1\, \pi_2\, \pi_3\, \pi_4)$ over in $(\alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3\, \alpha_4)$.

Analoog:

Voert de links gelijkhoekige dubbeldraaiing $(\varrho_1\, \varrho_2\, \varrho_3\, \varrho_4)$ den halfstraal $(\alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3\, \alpha_4)$ over in $(\beta_1\, \beta_2\, \beta_3\, \beta_4)$, dan voert de $(+l)$ α-transformatie den halfstraal $(\varrho_1\, \varrho_2\, \varrho_3\, \varrho_4)$ over in $(\beta_1\, \beta_2\, \beta_3\, \beta_4)$

en de $(-l)$ β-transformatie den halfstraal $(\varrho_1\, \varrho_2\, \varrho_3\, \varrho_4)$ over in $(\alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3\, \alpha_4)$.

Denken we nu, de R_4 heeft eerst een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing (π), die een willekeurigen halfstraal α overvoert in β'; daarna een links gelijkhoekige dubbeldraaiing (ϱ), die β' overvoert in γ, dan kunnen we schrijven:

$$\pi = [(+r)\,\alpha]\,\beta' \qquad\qquad \varrho = [(-l)\,\gamma]\,\beta'$$

$$\pi = \{[(+r)\,\alpha] \quad . \quad [(-l)\,\gamma]\}\,\varrho$$

waarin de vorm tusschen { } beduidt den transformatiedeterminant, die tot eerste rij heeft de som der producten der termen van de eerste rij van $[(+r)\,\alpha]$ met de overeenkomstige van resp. de eerste, tweede, derde en vierde van $[(-l)\,\gamma]$, terwijl de tweede enz. rij op overeenkomstige wijze wordt afgeleid uit de tweede enz. rij van $[(+r)\,\alpha]$ (alles op de wijze van vorming van een productdeterminant).

Heeft de R_4 eerst een links gelijkhoekige dubbeldraaiing (ϱ) die α overvoert in β'', en daarna een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing (π'), die β'' overvoert in γ, dan hebben we:

$$\varrho = [(+l)\,\alpha]\,\beta'' \qquad \pi' = [(-r)\,\gamma]\,\beta''$$

$$\pi' = \{[(-r)\,\gamma] \quad . \quad [(+l)\,\alpha]\}\,\varrho .$$

Maar nu is

$$[(+r)\,\alpha] \;.\; [(-l)\,\gamma] = [(-r)\,\gamma] \;.\; [(+l)\,\alpha]$$

hetgeen direct te verifieeren is, derhalve:

$$\pi' = \pi .$$

Derhalve:

Ondergaat R_4 achtereenvolgens een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing (π) en een links gelijkhoekige (ϱ), dan mag de volgorde der beide draaiingen worden verwisseld. In beide gevallen toch geeft een beginstand van een halfstraal α denzelfden eindstand γ.

En, wanneer we het viertal $\alpha, \beta', \beta'', \gamma$ beschouwen, is $\begin{pmatrix} \alpha & \beta' \\ \beta'' & \gamma \end{pmatrix}$ rechts gelijkhoekig, immers volgens de draaiing (π), en $\begin{pmatrix} \alpha & \beta'' \\ \beta' & \gamma \end{pmatrix}$ links gelijkhoekig, immers volgens de draaiing (ϱ); waarmee we stelling 1 nog eens hebben bewezen.

Zijn verder (σ) en (τ) twee rechts gelijkhoekige dubbeldraaiingen, die een gegeven halfstraal ε overvoeren, de eerste in ζ, de tweede in η. Dan is:

$$\sigma = [(+r)\,\varepsilon]\,\zeta \qquad \tau = [(+r)\,\varepsilon]\,\eta.$$

Dezelfde orthogonaaltransformatie, die σ in ζ overvoert, voert dus τ in η over, zoodat de hoek tusschen ζ en η is de hoek tusschen de halfstralen σ en τ, onafhankelijk van den beginstand ε. Als bijzonder geval ligt hierin stelling 3 opgesloten, voor 't geval beide dubbeldraaiingen over een hoek $\frac{1}{2}\pi$ plaats hebben; dan toch is de hoek tusschen ζ en η de hoek der beide draaiingsvlakken door ε, die dus onafhankelijk van ε blijkt.

Nog dient vermeld, dat stelling 1 in den tweeden vorm, geheel ligt opgesloten in de toepassingen van den biquaternion op R_4, zooals die zijn gegeven door Dr. W. A. WIJTHOFF in zijn proefschrift „De Biquaternion als bewerking in de ruimte van vier afmetingen". Immers een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing wordt daarin voorgesteld door $Q \cdot \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ (pag. 127), waarin Q een zekere quaternion met eenheidsnorm voorstelt.

Deze toegepast op een willekeurigen dubbelvector

$$\alpha_1 \varepsilon_1 + \alpha_2 \varepsilon_2,$$

verandert hem in

$$Q\alpha_1 \varepsilon_1 + \alpha_2 \varepsilon_2,$$

en laat dus het links gelijkbeenig gedeelte van dien dubbelvector onveranderd, dus ook het links gelijkhoekige vlakkenstel, waartoe hij behoort. Dit geldt voor een willekeurigen dubbelvector, dus in het bijzonder voor een plat vlak.

Ten slotte is stelling 3 ook aldus te bewijzen:

Zijn φ en ψ de scherpe standhoeken van twee vlakken, dan is, als we de stellingscoëfficienten resp. door λ's en μ's voorstellen:

$$\cos\varphi \cos\psi = \lambda_{23}\,\mu_{23} + \lambda_{31}\,\mu_{31} + \lambda_{12}\,\mu_{12} + \lambda_{14}\,\mu_{14} + \lambda_{24}\,\mu_{24} + \lambda_{34}\,\mu_{34} =$$
$$= \Sigma\,(\lambda_{23} + \lambda_{14})\,(\mu_{23} + \mu_{14}) - \Sigma\,(\lambda_{23}\,\mu_{14} + \lambda_{14}\,\mu_{23}).$$

Voor snijdende vlakken met standhoek φ:

$$\cos\varphi = \Sigma\,(\lambda_{23}+\lambda_{14})\,(\mu_{23}+\mu_{14}) = \Sigma\,(\lambda_{23}-\lambda_{14})\,(\mu_{23}-\mu_{14}).$$

Maar voor twee tweevlakshoeken, uit twee bepaalde rechts of twee bepaalde links gelijkhoekige stellen gevormd, is:

$$\lambda'_{23}+\lambda'_{14}=\lambda''_{23}+\lambda''_{14} \quad \text{en} \quad \mu'_{23}+\mu'_{14}=\mu''_{23}+\mu''_{14}$$

resp. $\lambda'_{23}-\lambda'_{14}=\lambda''_{23}-\lambda''_{14}$ en $\mu'_{23}-\mu'_{14}=\mu''_{23}-\mu''_{14}$ dus $\cos\varphi' = \cos\varphi''$.

We hervatten thans onze na stelling 3 afgebroken meetkundige beschouwingen. Nemen we door O een vasten halfstraal OW in R_4, maar niet met R_4 mee beweeglijk, en representeeren we elk rechts gelijkhoekig vlakkenstel door de snijlijn van het vlak door OW, dat er toe behoort, met de $R_3 \perp OW$. Die R_3 wordt zoo geheel gevuld met de representanten, die in eenduidigen samenhang komen met de gerepresenteerde vlakkenstellen.

We zullen die $R_3 \perp OW$, opgevat als complex der stralen, die de rechts gelijkhoekige vlakkenstellen representeeren, noemen de „rechtsche representeerende R_3 van R_4" of korter de „R_r van R_4". Evenzoo vormen we de „R_l van R_4". Elk vlakkenpaar in R_4 is dan eenduidig bepaald door zijn representanten in R_r en R_l, en omgekeerd bepaalt het vlakkenpaar eenduidig zijn representanten.

Stelling 4. Een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing der R_4 om zeker rechts gelijkhoekig stel (welke dubbeldraaiing volgens stelling 1 den stand van R_l onveranderd laat), geeft een rotatie van R_r om de representant van het draaiingsvlakkenstel, over een hoek, gelijk aan het dubbele van den hoek, waarover de rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing van R_4 plaats heeft.

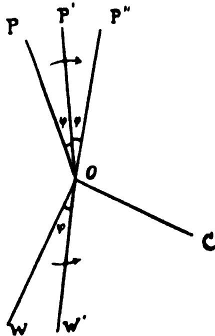


Fig. 8.

Bewijs. Vooreerst volgt uit stelling 3, dat de representanten in R_r onderling steeds dezelfde hoeken blijven maken; dus heeft R_r een „beweging als vast lichaam". We denken nu door OW zijn draaiingsvlak α in R_4 en het normaalvlak β daarvan aangebracht. In fig. 8 worden de naar beneden gerichte lijnen ondersteld te liggen in α, de naar boven gerichte in β; terwijl de aangegeven draaiingszinnen die zijn van de rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing, die we beschouwen. $\angle WOC$ is $= \frac{1}{2}\pi$ gemaakt. De R_r is dan de R_3 door OC en β. Zij OP een willekeurige halfstraal in β, en φ de hoek, waarover de rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing plaats heeft. De dubbeldraaiing laat OC onveranderd als representant van het rechts gelijkhoekige stelsel op $(\alpha\beta)$. Verder voert zij OW over in OW' en OP in OP'.

Maken we nu nog $\angle P''OP'' = \angle P'OP$, dan hebben we:

$\begin{pmatrix} OP, & OP' \\ OW, & OW' \end{pmatrix}$ rechts gelijkhoekig, dus

$\begin{pmatrix} OP', & OP \\ OW, & OW' \end{pmatrix}$ links gelijkhoekig, of ook

$\begin{pmatrix} OP'', & OP' \\ OW, & OW' \end{pmatrix}$ links gelijkhoekig, dus ten slotte

$\begin{pmatrix} OP'', & OW \\ OP', & OW' \end{pmatrix}$ rechts gelijkhoekig.

Het vlak POW, vóór de dubbeldraaiing als representant van zijn rechts gelijkhoekig stel gevend OP, geeft dus na die draaiing (overgevoerd in $P'OW'$) als representant OP'', die een hoek 2φ met OP maakt, d.w.z. een willekeurige straal OP in $R_r \perp OC$ (de onveranderlijk blijvende straal) wentelt om OC over een hoek 2φ, waarmee de stelling is bewezen.

We kunnen nu zeggen: Voor een om een vast punt als vast lichaam bewegelijke R_4 is de stand op elk oogenblik bepaald door zijn „rechtschen stand" (den stand der als vast lichaam om een vast punt bewegelijke R_r) en zijn „linkschen stand" (den stand van R_l). Immers vallen van twee standen alle vlakkenparen door O samen, dan ook alle vlakken, dus ook alle stralen.

N.B. We kunnen ter loops opmerken, dat hiermee geheel synthetisch is aangetoond, dat twee standen van R_4 steeds een gemeenschappelijk vlakkenpaar bezitten, n.l. dat hetwelk tot representanten heeft de rotatie-as der beide rechtsche en die der beide linksche standen; dus, in aanmerking genomen, dat ook het gemeenschappelijke vaste punt steeds aanwezig is (als projecties hebbend op de invariabel gebleven vlakstellingen de rotatiecentra van de projecties van R_4 daarop), dat de dubbeldraaiing de meest algemeene verplaatsing van R_4 is. Wij hebben ons echter tot nog toe slechts bezig-gehouden, en zullen dat blijven doen, met bewegingen van R_4, waarbij steeds een zelfde punt O in rust blijft.

Voor een continue beweging van R_4 zijn stand en bewegingstoestand op elk oogenblik bepaald door stand en bewegingstoestand van R_r en R_l; de beweging van R_4 dus geheel bepaald door de bewegingen van R_r en R_l; en op elk oogenblik de resulteerende verplaatsing van R_4 geheel bepaald door die van R_r en van R_l, onafhankelijk van de volgorde of onderlinge combineering der beide laatste; ze laten elkaar geheel onbeïnvloed. We kunnen derhalve een beweging van R_4 beschouwen als een som van twee geheel ongelijk-

soortige dingen, d. w. z. die op geenerlei wijze op elkaar kunnen inwerken, of in elkaar transformeerbaar zijn.

We kunnen nu nog een stap verder gaan, en niet alleen een rechts gelijkhoekig draaiingsvlakkenstel aangeven door een lijn in R_r, maar een rechts gelijkhoekige rotatiesnelheid door een lijnvector daarlangs, gelijk aan de dubbele rotatiesnelheid der dubbeldraaiing in grootte, en gericht langs dien halfstraal, die met R_4 mee zich op OW zou toebewegen. Gelijke en tegengestelde rechtsche rotatiesnelheden van R_4 worden dan aangewezen door gelijke en tegengestelde vectoren in R_r.

Zij nu OP_r zoo een aanwijzende vector, en OQ_r en OS_r twee onderling loodrechte halfstralen in het in R_r op OP_r aangebracht normaalvlak, zóó, dat

$$\begin{pmatrix} OP_r, OW \\ OQ_r, OS_r \end{pmatrix}$$

rechts gelijkhoekig is, dan komt met de door OP_r aangewezen rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing van R_4 overeen een wenteling van R_r om OP_r, gelijk aan de lengte van OP_r in den zin $OQ_r \rightarrow OS_r$.

Zij OP'_r een andere aanwijzende vector, en bepalen we daarbij op analoge wijze OQ'_r en OS'_r, dan zijn de orthogonale halfstraalstelsels

$$OWP_r Q_r S_r \text{ en}$$
$$OWP'_r Q'_r S'_r$$

congruent, zijn dus tot bedekking te brengen door een draaiing van R_4, waarbij OW, dus ook R_r op zijn plaats blijft, zoodat de aanwijzende vector OP_r door beweging van R_r in zichzelf kan tot bedekking gebracht worden met den aanwijzenden vector OP'_r zóó, dat tevens de er bij hoorende draaiingszinnen van R_r in de normaalvlakken samenvallen. Maar dan stelt een aanwijzende vector in R_r, daar hij door zijn grootte de grootte der er bij hoorende rotatiesnelheid van R_r aanwijst, ook die rotatiesnelheid geheel voor op de gewone in een ruimte van drie afmetingen gebruikelijke wijze; als we ons n.l. de definitie van die gewone voorstellingswijze geheel geabstraheerd denken van het begrip „beweging met of tegen de wijzers," dat in een R_4 vervalt; maar eenvoudig, na in die ruimte een coördinatenstelsel $OXYZ$ te hebben aangenomen, zeggen: de rotatievector zal aan zoodanigen kant van het draaiingsvlak worden opgericht, dat, wanneer door beweging binnen de ruimte het draaiingsvlak zóó met het XY-vlak wordt tot samenvalling gebracht, dat de draaiingszin loopt van OX naar OY, dat dan de rotatievector valt in de richting van de Z-as.

Voor ons is dat in R_r aangenomen coördinatenstelsel OX_r, OY_r, OZ_r zóódanig dat het met OW samen een coördinatenstelsel in R_4 vormt, waarvoor

$$\begin{pmatrix} OY_r, & OZ_r \\ OX_r, & OW \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} OZ_r, & OX_r \\ OY_r, & OW \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} OX_r, & OY_r \\ OZ_r, & OW \end{pmatrix}$$

rechts gelijkhoekig zijn.

Een vector langs OX_r stelt dan n.l. voor een rotatie van R_r in in den zin $OY_r \rightarrow OZ_r$.

Geheel analoge beschouwingen gelden voor R_l. Daar het echter voordeeliger is, om ook voor R_l te kunnen zeggen: een vector langs OX_l stelt voor een rotatiesnelheid van R_l in den zin $OY_l \rightarrow OZ_l$, moeten we het voorgaande wijzigen, òf door het stelsel $OX_l\ Y_l\ Z_l\ W$ zóó te kiezen, dat

$$\begin{pmatrix} OY_l, & OZ_l \\ OX_l, & OW \end{pmatrix}$$

niet meer rechts, maar links gelijkhoekig, òf als we ook

$$\begin{pmatrix} OY_l, & OZ_l \\ OX_l, & OW \end{pmatrix}$$

rechts gelijkhoekig nemen, moeten we als aanwijzenden vector in R_l nemen den halfstraal, niet die met R_4 mee zich op OW zou toebewegen, maar waarop OW zich met R_4 mee zou toebewegen. We zullen het laatste doen. Het voordeel dier keuze zal uit het vervolg blijken.

We moeten nog opmerken, dat als zonder meer de stand van R_r en R_l bepaald is, daaruit de stand van R_4 niet eenduidig maar tweeduidig volgt; immers een stand van R_4 geeft geen andere standen van R_r en R_l, als zijn „tegenstand", waarbij alle halfstralen zijn omgekeerd; die tegenstand is te verkrijgen door een willekeurige gelijkhoekige dubbeldraaiing over een hoek π; de R_r en R_l draaien dan $2\,\pi$, en zijn weer in hun ouden stand.

Maar een continue beweging van R_4 uit een gegeven beginstand is toch eenduidig bepaald door de gegeven continue bewegingen van R_r en R_l uit de overeenkomstige beginstanden. We zullen dus de vraag, hoe het vaste lichaam R_4 zich beweegt onder bepaalde krachtswerking, volkomen beantwoord hebben, als we kunnen aangeven, hoe R_r en R_l zich onder die werkingen bewegen, m. a. w. als we „rolkegels in het lichaam en in de ruimte" kunnen aangeven.

TOEPASSING. De Eulersche Beweging van R_4.

De bewegingsvergelijkingen hiervoor zijn het eerst opgesteld door FRAHM in de Mathematische Annalen Band 8, 1874 pag. 35. Het coör-

dinatenstelsel $OX_1\ X_2\ X_3\ X_4$ in het lichaam zullen wij zoo kiezen, dat de traagheidsproducten wegvallen. Wij zullen daarbij onderstellen

$$\begin{pmatrix} OX_2, & OX_3 \\ OX_1, & OX_4 \end{pmatrix}$$

rechts gelijkhoekig.

En we kiezen onze $OX_r\ Y_r\ Z_r$ en $OX_l\ Y_l\ Z_l$ zóódanig, dat

$$\begin{pmatrix} OX_1, & OX_2, & OX_3, & OX_4 \\ OX_r, & OY_r, & OZ_r, & OW \end{pmatrix}$$

rechts gelijkhoekig is, en

$$\begin{pmatrix} OX_1, & OX_2, & OX_3, & OX_4 \\ OX_l, & OY_l, & OZ_l, & OW \end{pmatrix}$$

links gelijkhoekig, (waaruit dan vanzelf volgt, dat ook

$$\begin{pmatrix} OX_r, & OY_r \\ OZ_r, & OW \end{pmatrix} \text{ en } \begin{pmatrix} OX_l, & OY_l \\ OZ_l, & OW \end{pmatrix}$$

rechts gelijkhoekig zijn.)

De stelsels $OX_r\ Y_r\ Z_r$ en $OX_l\ Y_l\ Z_l$ voeren nu de te bestudeeren bewegingen van R_r en R_l uit.

Noemen we verder ${}_2\omega_3$, ${}_3\omega_1$, ${}_1\omega_2$, ${}_1\omega_4$, ${}_2\omega_4$, ${}_3\omega_4$ de rotatiesnelheids componenten volgens het stelsel $OX_1\ X_2\ X_3\ X_4$; en φ_1, φ_2, φ_3 de rotatiesnelheidscomponenten van R_r volgens OX_r, OY_r, OZ_r, evenzoo ψ_1, ψ_2, ψ_3 de rotatiesnelheidscomponenten van R_l volgens OX_l, OY_l, OZ_l, dan kennen we de componenten van rechtsche rotatiesnelheid

$\frac{1}{2}({}_2\omega_3 + {}_1\omega_4)$ volgens $\begin{matrix} OX_2 \rightarrow OX_3 \\ OX_1 \rightarrow OX_4 \end{matrix}$ of volgens $\begin{matrix} OY_r \rightarrow OZ_r \\ OX_r \rightarrow OW \end{matrix}$ en analogen

en evenzoo de componenten van linksche rotatiesnelheid

$\frac{1}{2}({}_2\omega_3 - {}_1\omega_4)$ volgens $\begin{matrix} OX_2 \rightarrow OX_3 \\ OX_4 \rightarrow OX_1 \end{matrix}$ of volgens $\begin{matrix} OY_l \rightarrow OZ_l \\ OW \rightarrow OX_l \end{matrix}$ en analogen.

Derhalve:
$$\begin{aligned} \varphi_1 &= {}_2\omega_3 + {}_1\omega_4 & \psi_1 &= {}_2\omega_3 - {}_1\omega_4 \\ \varphi_2 &= {}_3\omega_1 + {}_2\omega_4 & \psi_2 &= {}_3\omega_1 - {}_2\omega_4 \\ \varphi_1 &= {}_1\omega_2 + {}_3\omega_4 & \psi_3 &= {}_1\omega_2 - {}_3\omega_4. \end{aligned}$$

Eenvoudiger dan volgens FRAHM komen de Eulersche bewegingsvergelijkingen „in het lichaam" (dus weergevende het tegengestelde van de schijnbare beweging der omgevende ruimte) uit de, zoowel voor een ruimte van drie als van vier afmetingen, gemakkelijk in te ziene vectorformule:

fluxie bewegingsmoment = krachtmoment — rotatie $\times$ bewegingsmoment

(waarin het $\times$ teeken het vectorproduct beduidt.)

Immers „in de ruimte" is de fluxie van het bewegingsmoment = krachtmoment; maar daarvan is voor den stand „in het lichaam"

reeds in rekening gebracht de fluxie, noodig om den stand in het lichaam constant te houden, d. i. de fluxie, die het gevolg is van de rotatie van den momentvector om den rotatievector, en deze is = rotatie $\times$ bewegingsmoment.

Noemen we de traagheidskwadraten $\Sigma m x_1^2$ enz. P_1 enz., en stellen we

$$\begin{aligned} P_1 + P_2 + P_3 + P_4 &= R \\ -P_1 + P_2 + P_3 - P_4 &= A_1 \\ P_1 - P_2 + P_3 - P_4 &= A_2 \\ P_1 + P_2 - P_3 - P_4 &= A_3. \end{aligned}$$

We kunnen dan den rotatievector schrijven in den vorm:

$${}_2\omega_3\, i + {}_3\omega_1\, j + {}_1\omega_2\, k + h\,({}_1\omega_4\, i + {}_2\omega_4\, j + {}_3\omega_4\, k)$$

of in den vorm:

$$\varepsilon_1\,(\varphi_1\, i + \varphi_2\, j + \varphi_3\, k) + \varepsilon_2\,(\psi_1\, i + \psi_2\, j + \psi_3\, k).$$

De notaties h en ε zijn overgenomen uit het bovengenoemde proefschrift van Dr. W. A. Wijthoff; h wordt er gedefinieerd op pag. 67; ε_1 en ε_2 op pag. 78.

Het bewegingsmoment wordt dan:

$$(P_2 + P_3)\,{}_2\omega_3\, i + (P_3 + P_1)\,{}_3\omega_1\, j + (P_1 + P_2)\,{}_1\omega_2\, k +$$
$$+ h\,\{(P_1 + P_4)\,{}_1\omega_4\, i + (P_2 + P_4)\,{}_2\omega_4\, j + (P_3 + P_4)\,{}_3\omega_4\, k\}$$

of in anderen vorm:

$$\tfrac{1}{2}\,\varepsilon_1\,\{(R\varphi_1 + A_1\,\psi_1)\,i + (R\varphi_2 + A_2\,\psi_2)\,j + (R\varphi_3 + A_3\,\psi_3)\,k\} +$$
$$+ \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_2\,\{(R\psi_1 + A_1\,\varphi_1)\,i + (R\psi_2 + A_2\,\varphi_2)\,j + (R\psi_3 + A_3\,\varphi_3)\,k\}.$$

Stellen φ en ψ de rotatievectoren in R_r en R_l voor, dan kunnen we de rotatie schrijven:

$$\varepsilon_1\,\varphi + \varepsilon_2\,\psi,$$

en het moment:

$$\tfrac{1}{2}\,R\,(\varepsilon_1\,\varphi + \varepsilon_2\,\psi) + (\tfrac{1}{2}\,\varepsilon_1.\,(A)\,\psi + \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_2.\,(A)\,\varphi)$$

waarin de notatie $(A)\varphi$ beteekent: $A_1\,\varphi_1\, i + A_2\,\varphi_2\, j + A_3\,\varphi_3\, k$.

De eerste en sterkste dezer termen valt langs den rotatievector; voor een lichaam met gelijke traagheidskwadraten is hij de eenige; de tweede, die, met de A's, des te sterker wordt, naarmate het lichaam meer asymmetrisch is, zouden we kunnen noemen het „gekruist moment”, omdat zijn rechter deel veroorzaakt wordt door het linker deel der rotatie, en omgekeerd.

Brengen we nu ten slotte het krachtmoment in den vorm $\varepsilon_1\,\mu + \varepsilon_2\,\nu$, waarin μ en ν driedimensionale vectoren zijn, dan splitst zich de boven gegeven vectorformule in de zes volgende componenten, achtereenvolgens gegeven door de coëfficienten van $\varepsilon_1\, i$, $\varepsilon_2\, i$, $\varepsilon_1\, j$, $\varepsilon_2\, j$, $\varepsilon_1\, k$, $\varepsilon_2\, k$.

$$R\dot{\varphi}_1 + A_1 \dot{\psi}_1 = A_2 \psi_2 \varphi_3 - A_3 \psi_3 \varphi_2 + 2\mu_1$$
$$R\dot{\psi}_1 + A_1 \dot{\varphi}_1 = A_2 \varphi_2 \psi_3 - A_3 \varphi_3 \psi_2 + 2\nu_1$$
$$R\dot{\varphi}_2 + A_2 \dot{\psi}_2 = A_3 \psi_3 \varphi_1 - A_1 \psi_1 \varphi_3 + 2\mu_2$$
$$R\dot{\psi}_2 + A_2 \dot{\varphi}_2 = A_3 \varphi_3 \psi_1 - A_1 \varphi_1 \psi_3 + 2\nu_2$$
$$R\dot{\varphi}_3 + A_3 \dot{\psi}_3 = A_1 \psi_1 \varphi_2 - A_2 \psi_2 \varphi_1 + 2\mu_3$$
$$R\dot{\psi}_3 + A_3 \dot{\varphi}_3 = A_1 \varphi_1 \psi_2 - A_2 \varphi_2 \psi_1 + 2\nu_3.$$

Stellen we $R^2 - A_p^2 = a_p$ en $RA_p + A_q A_r = b_p$, en stellen we door $(a)\,\varphi$ voor den vector $a_1 \varphi_1 i + a_2 \varphi_2 j + a_3 \varphi_3 k$, dan kunnen we de zes bewegingsvergelijkingen schrijven:

$$(a)\,\dot{\varphi} = V.(b)\,\psi.\varphi + 2R\mu - 2A\nu$$
$$(a)\,\dot{\psi} = V.(b)\,\varphi.\psi + 2R\nu - 2A\mu.$$

Voor afwezigheid van uitwendige krachten:

$$\left.\begin{array}{l}(a)\,\dot{\varphi} = V.(b)\,\psi.\varphi \\ (a)\,\dot{\psi} = V.(b)\,\varphi.\psi\end{array}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (h)$$

In dezen vorm lezen we er direct uit af:

1°. Is in den initiaalstand $\varphi = \psi$, dan blijft $\varphi = \psi$, d. w. z. is de initiaalrotatie van R_4 een rotatie // een hoofdtraagheidsruimte, dan blijft de beweging een rotatie // die ruimte. De bewegingsvergelijkingen voor dat geval reduceeren zich tot een stel dat zich laat behandelen als de bekende Eulersche beweging in R_3 bij afwezigheid van krachten.

2°. Voor ongelijke A's is „invariabel roteeren" slechts mogelijk in de volgende twee gevallen, die ook voldoende zijn:

a. voor φ en ψ beide gericht langs eenzelfde coördinaat-as (X-, Y- of Z-as der representeerende ruimten), d. w. z. voor een dubbeldraaiing van R_4 om een hoofdtraagheidsvlakkenpaar;

b. voor $\varphi = 0$ of $\psi = 0$, d. w. z. voor een gelijkhoekige dubbeldraaiing van R_4.

Nu is aangetoond door Kötter (zie Berliner Berichte 1891 pag. 47), hoe een stel bewegingsvergelijkingen, met het gegevene analoog, zich laat integreeren. (Het daar behandelde probleem is de beweging van een vast lichaam in een vloeistof.) Volgens de door hem gevolgde methode laten zich de zes rotatiecomponenten expliciet door hyperelliptische functies in den tijd uitdrukken. Hebben we echter $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \psi_1, \psi_2, \psi_3$ in den tijd uitgedrukt, dan hebben we daarmee de „kegels in het lichaam" voor R_r en R_l. Om hieruit de „kegels in de ruimte"

af te leiden, gaan we als volgt te werk. We merken op dat het rechtsche bewegingsmoment $R\varphi + (A)\,\psi$ in R_r invariabel blijft „in de ruimte" (in R_l verandert die vector natuurlijk wel van richting, maar daar blijft $R\psi + (A)\,\varphi$ invariabel); de beide spherische coördinaten („poolafstand" en „lengte") van φ ten opzichte van $R\varphi + (A)\,\psi$ bij de beweging van φ in de ruimte ϑ en χ noemend, en opmerkend, dat elk element van den „kegel in de ruimte" op het oogenblik van aanraking samenvalt met het overeenkomstige element van den „kegel in het lichaam", kunnen we ϑ, $\dot\vartheta$ en χ uitdrukken in den tijd, waarmee dan de „kegel in de ruimte" voor R_r is gevonden. Analoog wordt de „kegel in de ruimte" voor R_l bepaald ten opzichte van $R\varphi + A\psi$.

We zullen nog even laten zien, dat we, zoodra twee der traagheidskwadraten P gelijk worden, hetgeen op hetzelfde neerkomt als dat twee der A's gelijk worden, met gewone elliptische functies uitkomen.

Zij b. v. $A_2 = A_3$, dus ook $a_2 = a_3 = {}_2a_3$; $b_2 = b_3 = {}_2b_3$. Noemen we ${}_2\varphi_3$ en ${}_2\psi_3$ de grootte der ontbondenen van φ en ψ in het YZ-vlak, ϵ_φ en ϵ_ψ de anomalieën van die ontbondenen (geteld van Y naar Z), en ϵ het anomalieverschil van ${}_2\psi_3$ en ${}_2\varphi_3$, dan worden de vergelijkingen (h) voor dit geval:

$$a_1\,\dot\varphi_1 = -\,{}_2b_3\,{}_2\varphi_3\,{}_2\psi_3 \sin\epsilon \qquad a_1\,\dot\psi_1 = {}_2b_3\,{}_2\varphi_3\,{}_2\psi_3 \sin\epsilon$$

$${}_2a_3\,{}_2\dot\varphi_3 = {}_2b_3\,\varphi_1\,{}_2\psi_3 \sin\epsilon \qquad {}_2a_3\,{}_2\dot\psi_3 = -\,{}_2b_3\,{}_2\varphi_3\,\psi_1 \sin\epsilon$$

$$\dot\epsilon_\varphi = \frac{b_1}{{}_2a_3}\psi_1 - \frac{{}_2b_3}{{}_2a_3}\varphi_1 \cos\epsilon\,\frac{{}_2\psi_3}{{}_2\varphi_3} \qquad \dot\epsilon_\psi = \frac{b_1}{{}_2a_3}\varphi_1 - \frac{{}_2b_3}{{}_2a_3}\psi_1 \cos\epsilon\,\frac{{}_2\varphi_3}{{}_2\psi_3}$$

$$\dot\epsilon = \frac{b_1}{{}_2a_3}(\varphi_1 - \psi_1) + \frac{{}_2b_3}{{}_2a_3}\cos\epsilon\left(\varphi_1\,\frac{{}_2\psi_3}{{}_2\varphi_3} - \psi_1\,\frac{{}_2\varphi_3}{{}_2\psi_3}\right)$$

waaruit we afleiden vier integraalbetrekkingen tusschen

φ_1 , ${}_2\varphi_3$, ψ_1 , ${}_2\psi_3$ en ϵ, n.l.

$$\varphi_1 + \psi_1 = \frac{c_1}{\sqrt{a_1}} \;\; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \;\; (I)$$

$${}_2a_3\,{}_2\varphi_3^{\,2} + a_1\,\varphi_1^{\,2} = c_2^{\,2} \;\; . \; . \;\; (II) \qquad {}_2a_3\,{}_2\psi_3^{\,2} + a_1\,\psi_1^{\,2} = c_3^{\,2} \;\; . \; . \;\; (III)$$

$${}_2a_3\,{}_2b_3\,{}_2\varphi_3\,{}_2\psi_3 \cos\epsilon + a_1\,b_1\,\varphi_1\,\psi_1 = c_4 \;\; . \; . \; . \; . \;\; (IV)$$

Stellen we daarin

$${}_2\varphi_3 = \frac{c_2}{\sqrt{{}_2a_3}}\cos\eta \qquad \varphi_1 = \frac{c_2}{\sqrt{a_1}}\sin\eta$$

$${}_2\psi_3 = \frac{c_3}{\sqrt{{}_2a_3}}\cos\zeta \qquad \psi_1 = \frac{c_3}{\sqrt{a_1}}\sin\zeta$$

dan hebben we de differentiaalvergelijkingen:

$$\dot{\eta} = -\frac{{}_2b_3}{{}_2a_3\sqrt{a_1}}\, c_3 \cos\zeta \sin F \qquad \dot{\zeta} = \frac{{}_2b_3}{{}_2a_3\sqrt{a_1}}\, c_2 \cos\eta \sin F$$

met de beide integralen:

$$c_2 \sin\eta + c_3 \sin\zeta = c_1$$

$${}_2b_3 \cos\eta \cos\zeta \cos F + b_1 \sin\eta \sin\zeta = \frac{c_4}{c_2\, c_3}$$

zoodat na eliminatie komt de volgende diff. vergel. in η:

$$\begin{aligned} {}_2a_3{}^2\, a_1\, c_2{}^2 \,.\, \cos^2\eta \,.\, \dot{\eta}^2 = & ({}_2b_3{}^2 - b_1{}^2)\, c_2{}^4 \sin^4\eta \\ & - 2\, c_1\, ({}_2b_3{}^2 - b_1{}^2)\, c_2{}^3 \sin^3\eta \\ & + \{ c_1{}^2\, ({}_2b_3{}^2 - b_1{}^2) - (c_2{}^2 + c_3{}^2)\, {}_2b_3{}^2 - 2\, c_4 \,.\, b_1 \}\, c_2{}^2 \sin^2\eta \\ & + 2\, c_1\, (c_3{}^2 \,.\, {}_2b_3{}^2 + c_4 \,.\, b_1)\, c_2 \sin\eta \\ & + c_2{}^2\, (c_3{}^2 - c_1{}^2)\, {}_2b_3{}^2 - c_4{}^2 \end{aligned}$$

of $c_2 \sin\eta \,(= \sqrt{a_1} \,.\, \varphi_1) = u$ gesteld:

${}_2a_3{}^2\, a_1\, \dot{u}^2 = F_4(u)$, waarin we gemakkelijk verifieeren, dat $F_4(u)$ heeft twee reëele wortels tusschen $-c_2$ en $+c_2$ (de beide andere wortels zijn reëel buiten die grenzen, of imaginair, naarmate ${}_2b_3{}^2 - b_1{}^2 \gtrless 0$); die beide wortels geven de grenzen aan, waartusschen η bij de beweging heen en weer schommelt, volgens een met elliptische functiën aan te geven beloop. Voor 't geval ${}_2b_3{}^2 > b_1{}^2$, dus voor vier reëele wortels $u_1 < u_2 < u_3 < u_4$ wordt b.v. dat beloop:

$$u = u_2 + \frac{{}_1u_2 \,.\, {}_2u_3\, sn^2}{{}_1u_3 - {}_2u_3\, sn^2}, \text{ waarin } sn \equiv sn \left\{ \tfrac{1}{2}\, t \sqrt{\frac{{}_2u_4 \,.\, {}_1u_3\, ({}_2b_3{}^2 - b_1{}^2)}{{}_2a_3{}^2\, a_1}} \right\},$$

en

$${}_pu_q = u_q - u_p.$$

Verder is:

$$F\dot{\gamma} = \frac{b_1}{{}_2a_3}\, \psi_1 - \frac{{}_2b_3}{{}_2a_3}\, \varphi_1\, \frac{{}_2\varphi_3 \,.\, {}_2\psi_3 \cos F}{{}_2\varphi_3{}^2}$$

waarin het tweede lid een rationale functie is van φ_1 (ψ_1 is volgens (I), ${}_2\varphi_3{}^2$ volgens (II), ${}_2\varphi_3\, {}_2\psi_3 \cos F$ volgens (IV) rationaal in φ_1 uit te drukken), zoodat ook F_γ door elliptische functiën in t is uit te drukken, en daarmee de geheele „kegel in het lichaam"; en verder ook volgens de boven aangegeven methode de „kegel in de ruimte".

De volgende nog meer bijzondere gevallen zijn zeer gemakkelijk ten einde toe na te gaan.

1°. De vier traagheidskwadraten zijn twee aan twee gelijk. Dit geval ligt opgesloten in het stellen van $A_2 = A_3 = 0$.

Dan is

$$a_1 = R^2 - A_1^2 \qquad b_1 = RA_1$$
$${}_2a_3 = R^2 \qquad {}_2b_3 = 0.$$

En de bewegingsvergelijkingen gaan over in:

$$a_1 \dot{\varphi}_1 = 0 \qquad a_1 \dot{\psi}_1 = 0$$
$${}_2a_3\, {}_2\dot{\varphi}_3 = 0 \qquad {}_2a_3\, {}_2\dot{\psi}_3 = 0$$
$$\dot{F}_\varphi = \frac{b_1}{{}_2a_3} \psi_1 \qquad \dot{F}_\psi = \frac{b_1}{{}_2a_3} \varphi_1$$
$$\dot{F} = \frac{b_1}{{}_2a_3} (\varphi_1 - \psi_1)$$

waaruit we direct lezen, daar φ_1, ${}_2\varphi_3$, ψ_1 en ${}_2\psi_3$ constant blijven, dat de „kegel in het lichaam" voor R_r en voor R_l is een omwentelingskegel met de X-as als omwentelingsas. Verder blijft in R_r het in het meridiaanvlak van φ gelegen rechtsche moment $R\varphi + A_1\psi_1$ invariabel. „In de ruimte" roteert dus dat meridiaanvlak om den vector $R\varphi + A_1\psi_1$, waarmee de „kegel in de ruimte" bekend is, en eveneens een omwentelingskegel blijkt. Analoog voor R_l. Fig. 9 stelt de beide rolkegels in R_r voor. (De buitenste kegel is de bewegende).

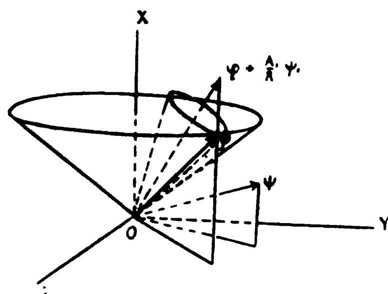


Fig. 9.

2°. Drie der traagheidskwadraten gelijk, het vierde ongelijk. We nemen de as van het ongelijke als X_4-as in R_4. Dan wordt $A_1 = A_2 = A_3 = A$; $a_1 = a_2 = a_3 = a$; $b_1 = b_2 = b_3 = b$; en de vergelijkingen (h) gaan over in:

$$\dot{\varphi} = \frac{b}{a} V \psi \cdot \varphi$$
$$\dot{\psi} = \frac{b}{a} V \varphi \cdot \psi$$

derhalve staan $\dot{\varphi}$ en $\dot{\psi}$ loodrecht op φ en op ψ, terwijl $\dot{\varphi} + \dot{\psi} = 0$, dus $\varphi + \psi$ constant, en φ en ψ elk voor zich constant in absolute waarde, zoodat ze beide roteeren om hun som („in de ruimte" heeft die somvector natuurlijk in 't algemeen een geheel verschillenden stand voor R_r, als voor R), waarmee de beide „kegels in het lichaam" bepaald zijn. „Invariabel roteeren" van R_4 hebben we hier dus steeds,

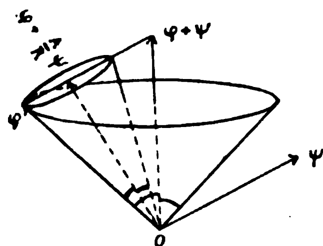


Fig. 10.

waar φ en ψ, ongeacht hun grootte, langs elkaar vallen. Om den „kegel in de ruimte", b.v. voor R_r, te vinden, merken we op de invariabiliteit in R_r van $R\varphi + A\psi$. „In de ruimte" roteert dus φ om $R\varphi + A\psi$, want de hoek tusschen die twee vectoren blijft constant. In R_l roteert analoog „in de ruimte" ψ om $R\psi + A\varphi$. Fig. 10 stelt voor de beide rolkegels in R_r. (Ook hier is de buitenste kegel de bewegende).

We herinneren er nog eens aan, dat, waar we φ en ψ, wat betreft hun standen in het lichaam, met elkaar in betrekking brengen, we natuurlijk eerst de standen van het rechtsche en het linksche lichaam, d. w. z. van de coördinatenstelsels $OX_r\ Y_r\ Z_r$ en $OX_l\ Y_l\ Z_l$ in gedachten tot dekking brengen, zoodat nog slechts één coördinatenstelsel $OXYZ$ over is (bij de vergelijkingen (h) b.v. moet men daarop letten); maar in de ruimte (d. i. de $R_s \perp OW$) hebben die coördinatenstelsels $OX_r\ Y_r\ Z_r$ en $OX_l\ Y_l Z_l$ op elk oogenblik zeer bepaalde en van elkaar verschillende standen.

Natuurkunde. De Heer KAMERLINGH ONNES biedt ook namens den Heer Dr. C. ZAKRZEWSKI aan: „*Bijdragen tot de kennis van het ψ-vlak van* VAN DER WAALS. IX. *De coëxistentie-voorwaarden van vloeistof en damp bij binaire mengsels van normale stoffen volgens de wet der overeenstemmende toestanden.*"

(Deze mededeeling zal verschijnen in het Verslag der volgende vergadering).

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt voor de Werken der Akademie een verhandeling aan van den Heer A. GORTER getiteld: „*Het Herinneringsbeeld.*"

De Voorzitter verzoekt de Heeren ZWAARDEMAKER en PLACE om daarover in de volgende vergadering verslag uit te brengen.

Pathologie. De Heer WINKLER biedt voor de Werken der Akademie een verhandeling aan van den Heer R. P. VAN CALCAR: „*Klinisch-biologische studiën over het mechanisme der infectieziekten.*"

De Voorzitter verzoekt de Heeren SPRONCK en BEIJERINCK om daarover in de volgende vergadering verslag uit te brengen.

Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten de Maart-vergadering te houden op 19 Maart in plaats van op 26 Maart a.s. wegens het samenvallen der vergadering met den Dies Natalis der Rijks-Universiteit te Utrecht.

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

ERRATUM.

Pag. 748, r. 18 v.b. staat: *Exosporina Salicis.*
lees: *Exosporina Laricis.*

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 19 Maart 1904.

Voorzitter: de Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen.
Secretaris: de Heer J. D. van der Waals.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren KOSTER, HAMBURGER, BEHRENS en KAMERLINGH ONNES, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Schrijven van Z.Exc. den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid mededeelende dat op de betaling van het subsidie voor de Geologische Commissie over 1904 orde is gesteld en dat gevolg is gegeven aan het verzoek sub 2° genoemd in het schrijven van de Akademie aan Z.Exc. d.d. 2 Februari 1904.

3°. Circulaire van de Internationale Associatie der Akademiën betreffende de voorstellen te behandelen op de eerstvolgende vergadering. Gesteld in handen van den Afgevaardigde der Akademie bij de Associatie.

4°. Schrijven van de Internationale Associatie der Akademiën mededeelende dat de Real Academia di Ciencias te Madrid verzocht heeft als lid der Associatie te worden toegelaten.

De Voorzitter deelt mede dat de Letterkundige Afdeeling zich reeds vóór toelating heeft verklaard. Op zijn voorstel beslist de Vergadering in denzelfden zin.

5°. Circulaire van het Internationaal Zoölogisch Congres van 14 tot 19 Augustus 1904 te Bern te houden. Ter inzage voor de zoölogische leden beschikbaar gesteld.

Pathologie. — Nadat de vergadering goedgekeurd heeft dat de Heer WINKLER den Heer BEIJERINCK zal vervangen brengt de Heer SPRONCK ook namens den Heer WINKLER verslag uit over een verhandeling van Dr. R. P. VAN CALCAR: *„Klinischbiologische studiën over het mechanisme der infectie-ziekten."*

Om een dieper inzicht te verkrijgen in het mechanisme der infectieziekten van den mensch wil Dr. v. CALCAR nagaan:

1°. de verhouding tusschen de parasitaire microbe en den mensch vóór de infectie;

2°. de wijze, waarop en de voorwaarden, waaronder de microbe in het lichaam binnendringt;

3°. het milieu, waarin de microbe zich vermenigvuldigt en de condities, waaronder dit geschiedt;

4°. de werking van de producten der microbe op het dierlijk organisme;

5°. de wijze, waarop het organisme zich verdedigt of tracht te verdedigen tegen den binnengedrongen vijand.

Hij verdeelt dan voorts de voor den mensch pathogene microben in drie groepen:

1°. microben frequent of constant op bepaalde slijmvliezen voorkomende;

2°. microben, die door de slijmvliezen heendringen en dan tijdelijk op bepaalde plaatsen worden afgezet, om zich eerst later in het lichaam te verspreiden en ziekteverschijnselen te verwekken;

3°. microben, die vóór de infectie met het besmette organisme niets hadden te maken.

In deze lijvige verhandeling nu, waaraan ter opheldering een 25tal afbeeldingen zijn toegevoegd, houdt de schrijver zich speciaal bezig met een representant van de eerste groep n.l. den diplococcus pneumoniae, die, zooals bekend is, schier constant in de mondholte leeft en de verwekker is van een typische infectie-ziekte, de croupeuse pneumonie.

Na een overzicht van de literatuur, op den diplococcus pneumoniae betrekking hebbende, wordt de hypothese, volgens welke bij croupeuse pneumonie de infectie zou plaats hebben door aspiratie of inhalatie, onaannemelijk geacht. Schrijver is van gevoelen, dat de infectie een haematogene is, en wel op grond van zijn waarnemingen: dat zoowel bij kinderen als volwassenen de infectie ontstaat op een oogenblik, waarop zich zeer virulente pneumoniecoccen in grooten getalle in de mondholte bevinden; dat reeds in den aanvang der ziekte pneumoniecoccen in het bloed worden aangetroffen; eindelijk, dat aanvankelijk weinig, niet bijzonder virulente pneumoniecoccen in het spectum voorkomen, later daarentegen zeer vele en zeer virulente.

Om na te gaan, of en zoo ja, onder welke voorwaarden pneumoniecoccen door de epitheliumcellen van slijmvliezen heendringen, heeft schrijver een aantal proeven genomen, waarbij hem bleek, dat bij jonge dieren de epitheliumcellen der slijmvliezen en van de huid zoowel voor virulente als voor niet-virulente pneumoniecoccen doordringbaar zijn, dat bij oudere dieren alleen virulente pneumoniecoccen door de epitheliumcellen der slijmvliezen heen gaan.

Naar aanleiding van zijn waarneming, dat bij croupeuse pneumonie de rhodaankaliumreactie afwezig is — althans gedurende eenigen tijd — kwam Dr. v. Calcar op het denkbeeld te onderzoeken, of rhodaankalium invloed uitoefent op de doordringbaarheid van de epitheliumcellen voor pneumoniecoccen. Daarbij bleek, dat de virulente diploc. pneumoniae een ferment afscheidt, dat de epitheliumcellen voor deze microben doordringbaar maakt, maar onwerkzaam wordt indien in de cultuurvloeistof aanwezig is rhodaankalium, waaruit onder invloed van de zich vermenigvuldigende coccen blauwzuur wordt gevormd. Het zou mitsdien de afwezigheid zijn van rhodaan-

kalium in het speeksel, die de oorzaak is, dat virulente pneumoniecoccen door de epitheliumcellen van het slijmvlies der mondholte heendringen en aldus in het bloed overgaan.

Vele pogingen om bij konijnen een haematogene lobaire pneumonie op te wekken, waren vruchteloos. Slechts in twee gevallen gelukte dat, en wel op de volgende wijze: nadat een geringe graad van immuniteit was opgewekt, werden de dieren in een koolzuurrijke ruimte gebracht; vervolgens ontvingen zij zeer virulente pneumoniecoccen in het bloed en eindelijk, enkele minuten na die injectie, werden zij in een sterk afgekoelde, veel zuurstof bevattende ruimte gebracht. De localisatie in de longen zou hiervan het gevolg zijn, dat de coccen daar meer zuurstof tot hun beschikking vinden.

Een groot deel der verhandeling is gewijd aan het onderzoek naar de wijze, waarop het konijn op de invasie van pneumoniecoccen reageert. Bij septicaemie bleek het bloed-serum vergiftig. Bezat het konijn immuniteit, dan vertoonde het serum antitoxische en bacteriolytische eigenschappen. Bij de konijnen met lobaire pneumonie was het serum vergiftig, maar het dialysaat der vooraf met physiologische keukenzout-oplossing gereinigde roode bloedlichaampjes werkte antitoxisch en bacteriolytisch, terwijl 24 uren na de critische daling der temperatuur ook het serum antitoxische en bacteriolytische eigenschappen had aangenomen. Gebruik makende van een voor dit doel geconstrueerd toestel slaagde schrijver er in met waarschijnlijkheid aan te toonen, dat de antitoxische en bacteriolytische stoffen niet uit witte, maar uit roode bloedlichaampjes afkomstig zijn.

Gaarne hadden wij de inleiding beknopter, de literatuur betreffende de wijze, waarop het organisme op de invasie van den diplococcus pneumoniae reageert, volledig behandeld gezien. Het trof ons, dat b.v. het onderzoek van WASSERMANN over anti-stoffen bij pneumonie niet genoemd is (Pneumokokkenschutzstoffe, Deutsche med. Wochenschrift 1899 N°. 9; Ueber Pneumokokkenimmunität, Berl. Verein. für innere Medicin. Sitzung 6 Febr. 1899). De volgorde, waarin de stof behandeld wordt, is niet altijd gelukkig; de geraadpleegde bronnen zijn niet aangegeven; op bladzijde 67, 82 en 92 ontbreken de afbeeldingen, waarnaar in den tekst wordt gewezen. Maar tegenover die gebreken, die voor verbetering vatbaar zijn, staan goede hoedanigheden en wij uiten gaarne een woord van waardeering over de nieuwe denkbeelden en dingen, die deze arbeid aanbiedt en bevelen de opname der verhandeling na voorafgegane aanvulling in de werken der Akademie aan.

C. H. H. SPRONCK.
C. WINKLER.

Wiskunde. — De Heer KORTEWEG biedt ook namens den Heer SCHOUTE voor het Verslag een mededeeling aan van den Heer FRED. SCHUH: „*Een realiteitsvergelijking voor bestaanbare en onbestaanbare vlakke krommen met hoogere singulariteiten.*”

Voor een vlakke algebraïsche kromme, wier vergelijking slechts bestaanbare coëfficiënten heeft, en die geen hoogere dan de vier PLÜCKER'sche singulariteiten bezit, heeft KLEIN [1]) (als een uitbreiding van door ZEUTHEN bij een C_4 gevonden realiteitsbetrekkingen) de vergelijking

$$n + \beta' + 2\tau'' = k + \varkappa' + 2\delta'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

afgeleid waarin

n de graad, k de klasse is der kromme,

β' het aantal bestaanbare buigpunten,

$\varkappa'$ het aantal bestaanbare keerpunten,

τ'' het aantal bestaanbare geïsoleerde dubbelraaklijnen en

δ'' het aantal bestaanbare geïsoleerde dubbelpunten.

Deze vergelijking van KLEIN laat zich uitbreiden tot krommen met *hoogere singulariteiten* en wordt daarbij merkwaardigerwijze *eenvoudiger en onveranderd geldig ook voor krommen, in wier vergelijking onbestaanbare coëfficiënten voorkomen,* hetgeen de vergelijking van KLEIN niet is. De door mij gevonden vergelijking luidt namelijk:

$$n + \Sigma' v_1 = k + \Sigma' t_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierin beteekent $\Sigma' t_1$ de som der *graden* der singulariteiten met *bestaanbaar punt,* $\Sigma' v_1$ de som der *klassen* der singulariteiten met *bestaanbare raaklijn.* Onder een *element* der kromme versta ik in het volgende een *punt* der kromme gecombineerd met de bijbehoorende *raaklijn,* en wel uitsluitend als deel uitmakend van één *tak* der kromme, die door één enkele PUISEUX'sche reeksontwikkeling (met al of niet gebroken exponenten) kan worden voorgesteld. Dat element noem ik een *singulariteit*: ten 1ste als punt of raaklijn of beide singulier zijn, of ten 2de als punt of raaklijn of beide tot meerdere elementen der kromme behooren, of ten 3de als het punt bestaanbaar en de raaklijn onbestaanbaar is of omgekeerd.

Gaan door een zelfde punt meerdere takken, dan noemen we het punt een *meervoudig singulier punt*; dit is zooveel maal als een singulariteit te beschouwen als er takken doorheen gaan. Reciprook hiermede is een *meervoudig singuliere raaklijn.*

---

[1]) F. KLEIN, Eine neue Relation zwischen den Singularitäten einer algebraischen Curve. *Math. Ann. Bd.* 10 (1876), p. 199.

Met PLÜCKER [1]) verstaan we onder den *graad* t van een enkelvoudige singulariteit het aantal in het (singuliere) punt vallende snijpunten met een willekeurige snijlijn door dat punt. Gaan eventueel door het singuliere punt meerdere takken, dan moet men natuurlijk alleen die snijpunten meetellen, die bij een kleine verschuiving der snijlijn op den bijbehoorenden tak komen te liggen. Reciprook met den graad is de *klasse* v der singulariteit. Deze klasse is tevens gelijk aan het aantal langs den bijbehoorenden tak tot het (singuliere) punt naderende snijpunten met een door dat punt gaande snijlijn, die tot de (singuliere) raaklijn nadert.

Beschouwt men n.l. deze laatste eigenschap als de definitie der klasse van een singulariteit, dan wordt de reeksontwikkeling op puntcoördinaten met het (singuliere) punt als oorsprong en de (singuliere) raaklijn als X-as, nadat men alle exponenten een zoo klein mogelijken maar gelijken noemer gegeven heeft, $y = a\,x^{\frac{t+v}{t}} + \ldots$ (immers een kleine waarde van x geeft t kleine wortels y, een kleine waarde van y daarentegen $t+v$ kleine wortels x). Zijn verder X en Y de lijncoördinaten van de rechte $y + Xx + Y = 0$, dan wordt de ontwikkeling op lijncoördinaten $Y = A\,X^{\frac{t+v}{v}} + \ldots$ [2]), waaruit de reciprociteit van t en v volgt. Tevens blijkt hieruit, dat graad en klasse van een singulariteit onmiddellijk uit de bijbehoorende reeksontwikkeling, zoowel uit die op punt- als uit die op lijncoördinaten, kunnen worden afgelezen.

In (2) *beteekent nu* $\Sigma' t_1$ *een sommeering over de singulariteiten met bestaanbaar punt*, $\Sigma' v_1$ *over de singulariteiten met bestaanbare raaklijn*, waarbij een meervoudige singulariteit zooveel maal in rekening moet worden gebracht als ze enkelvoudige singulariteiten bevat. Hierbij moeten niet alleen de hoogere en de PLÜCKER'sche singulariteiten worden meegerekend, maar ook die elementen der kromme, waarvan het medetellen op de vergelijking (2) invloed uitoefent; dus ook die elementen ($t = v = 1$), waarvan het punt bestaanbaar en de raaklijn onbestaanbaar is of omgekeerd. Het is ten duidelijkste onverschillig of we geheel bestaanbare of geheel onbe-

[1]) J. PLÜCKER. Theorie der algebraischen Curven. Bonn, A. MARCUS 1839. p. 205.

[2]) O. STOLZ. Ueber die singulären Punkte der algebraischen Functionen und Curven. *Math. Ann. Bd.* 8 (1875) p. 415 (spec. p. 441—442).

H. G. ZEUTHEN. Note sur les singularités des courbes planes. *Math. Ann. Bd.* 10 p. 210 (spec. p. 211—212).

H. J. STEPHEN SMITH. On the Higher Singularities of Plane Curves. *Proc. London Math. Soc. Vol.* 6 (1874—75) p. 153 (spec. p. 163—164).

staanbare niet-singuliere elementen al dan niet onder de Σ'-teekens opnemen.

De vergelijking (2) *geldt alsdan even goed voor krommen met onbestaanbare als voor krommen met bestaanbare vergelijking.*

Ik laat nu de hoofdpunten der afleiding van de besproken vergelijking volgen. Uitvoeriger zal die voorkomen in mijn nog te verschijnen academisch proefschrift [1]).

We behandelen daartoe in de §§ 1, 2 en 3 de betrekking (2) voor krommen met bestaanbare vergelijking, en nemen daarbij die van Klein tot uitgangspunt. In § 4 toonen we haar ook voor krommen met onbestaanbare vergelijking aan, terwijl we in § 5 haar tot andere gedaanten herleiden.

§ 1. *Krommen met bestaanbare vergelijking en met geen andere meervoudige singulariteiten dan dubbelpunten en dubbelraaklijnen.*

We stellen ons voorloopig op het eenzijdige standpunt, waarbij een kromme als een meetkundige plaats van punten wordt opgevat.

Heeft de kromme hoogere enkelvoudige singulariteiten, dan *lossen* we die *op*. Daaronder verstaan we het aanbrengen van een zoodanige kleine *bestaanbare* wijziging in de vergelijking op puntcoördinaten, met behoud van den graad, dat de hoogere singulariteiten verdwijnen, zonder dat er Plücker'sche puntsingulariteiten (keerpunten en dubbelpunten) voor in de plaats komen (natuurlijk wel buigpunten en dubbelraaklijnen). Na deze oplossing, waarbij we de reeds aanwezige Plücker'sche singulariteiten behouden gebleven denken, passen we de vergelijking van Klein toe.

Daartoe hebben we na te gaan hoeveel geïsoleerde dubbelraaklijnen en hoeveel bestaanbare buigpunten bij de oplossing van een hoogere singulariteit ontstaan. Op twee wijzen kunnen er geïsoleerde dubbelraaklijnen ontstaan, nl. ten 1ste bij de oplossing van een *bestaanbare singulariteit*, d. i. een singulariteit, waarvan de bijbehoorende singuliere tak bestaanbaar is, ten 2de bij de oplossing van twee toegevoegd onbestaanbare singulariteiten; hiervan moeten zoowel punt- als raaklijn onbestaanbaar zijn, daar we anders met een meervoudige singulariteit te doen zouden hebben, die we in deze paragraaf uitsluiten. Bestaanbare buigpunten kunnen natuurlijk slechts uit de oplossing van *bestaanbare* singulariteiten ontstaan.

---

[1]) Over den invloed van hoogere singulariteiten op aanrakingsproblemen van vlakke algebraïsche krommen.

Door het oplossen der singulariteit ondergaat de klasse der kromme een vermeerdering d. Hierin stelt d de *klassereductie* der singulariteit voor (door SMITH l. c. p. 155 de *discriminantindex* genoemd), d. i. het aantal in het singuliere punt vallende snijpunten der kromme met de eerste poolkromme van een willekeurig punt.

INVLOED VAN EEN BESTAANBARE SINGULARITEIT. Laten er bij het oplossen van een bestaanbare hoogere singulariteit, met een klassereductie d_1, β'_1 bestaanbare buigpunten en τ''_1 geïsoleerde dubbelraaklijnen ontstaan. De klasse wordt dan $k + d$, zoodat, als we eenvoudigheidshalve aannemen dat de kromme slechts één hoogere singulariteit bezit, uit de vergelijking van KLEIN volgt:

$$n + \beta' + 2\tau'' + \beta'_1 + 2\tau''_1 = k + d_1 + \varkappa' + 2\delta''.$$

Hoeveel β'_1 en τ''_1 hier afzonderlijk bedragen hangt van de manier van oplossen af. Past men echter de bovenstaande vergelijking op krommen toe, die bij verschillende oplossingswijzen ontstaan, dan blijkt dat $\beta'_1 + 2\tau''_1$ steeds dezelfde waarde heeft, die ik de *realiteitsreductie* der singulariteit noem. In mijn proefschrift zal ik uit een bepaalde wijze van oplossen voor die realiteitsreductie de waarde $d_1 + v_1 - t_1$ afleiden, waardoor de laatste vergelijking wordt

$$n + \beta' + 2\tau'' + v_1 = k + \varkappa' + 2\delta'' + t_1 \text{ [1]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

INVLOED VAN TWEE TOEGEVOEGD ONBESTAANBARE SINGULARITEITEN. Daar

---

[1]) Deze vergelijking is in overeenstemming met de door A. BRILL (Ueber Singularitäten ebener algebraischer Curven und eine neue Curvenspecies. *Math. Ann. Bd.* 16 (1880) p. 348 spec. p. 391) opgegeven uitdrukking voor den *realiteitsindex*, berustend op de splitsing der hoogere singulariteit in PLÜCKER'sche singulariteiten. Door A. CAYLEY (On the Higher Singularities of a Plane Curve. *Quart. Journ. of Math. Vol.* 7 (1866) p. 212, *Collected Math. papers Vol.* 5. p. 520) is namelijk, hoewel op niet geheel afdoende wijze, aangetoond dat de PLÜCKER'sche vergelijkingen alsook de geslachtsvergelijking geldig blijven voor krommen met hoogere singulariteiten, als men zulk een singulariteit aequivalent stelt met $\varkappa^*$ keerpunten, β^* buigpunten, δ^* dubbelpunten en τ^* dubbelraaklijnen. Voor $\varkappa^*$ en β^* geeft CAYLEY op

$$\varkappa^* = t - 1 \quad , \quad \beta^* = v - 1 \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

en geeft aan hoe δ^* en τ^* uit de PUISEUX'sche reeksontwikkelingen op punt- en op lijncoördinaten kunnen worden afgeleid.

Later zijn meer volledige bewijzen voor de opgaven van CAYLEY geleverd, waaronder door eenvoudigheid en strengheid vooral dat van STEPHEN SMITH (l. c. p. 153–162) uitmunt, waaraan de CAYLEY'sche gedachtegang ten grondslag ligt. Voor de CAYLEY'sche aequivalentiegetallen voert SMITH (l. c. p. 161) de benamingen *keerpuntsindex*, *buigpuntsindex*, *dubbelpuntsindex* en *dubbelraaklijnindex* in, en leidt daartusschen een eenvoudige betrekking af (l. c. p. 166).

Door BRILL is aangetoond, dat deze CAYLEY'sche aequivalentie niet alleen formeel de PLÜCKER'sche vergelijkingen en de geslachtsvergelijking bevredigt, maar dat het mogelijk is de kromme met behoud van graad, klasse en geslacht zoo te vervormen, dat de hoogere singulariteiten in de aequivalente PLÜCKER'sche gesplitst

we in deze paragraaf het voorkomen van meervoudige hoogere singulariteiten uitgesloten hebben, moeten punt en raaklijn van toegevoegd onbestaanbare singulariteiten beide onbestaanbaar zijn. Splitsen we die singulariteiten in de aequivalente PLÜCKER'sche op de door BRILL (zie de noot van p. 848) aangegeven wijze, dus zonder graad en klasse der kromme te veranderen, dan zijn van die PLÜCKER'sche singulariteiten zoowel punt als raaklijn onbestaanbaar, daar dit bij de oorspronkelijke singulariteiten ook het geval was. Er ontstaan dus geen PLÜCKER'sche singulariteiten, die in de vergelijking van KLEIN voorkomen, zoodat die vergelijking onveranderd doorgaat voor een kromme, die slechts hoogere singulariteiten bezit, waarvan punt en raaklijn beide onbestaanbaar zijn.

De resultaten van deze paragraaf samenvattend, vinden we derhalve voor een kromme zonder meervoudige hoogere singulariteiten de vergelijking

$$n + \beta' + 2\tau'' + \Sigma' v_1 = k + \varkappa' + 2\delta'' + \Sigma' t_1\,, \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

waarin de sommeeringen alleen over de *bestaanbare hoogere singulariteiten* moeten worden uitgestrekt.

§ 2. *Krommen met bestaanbare vergelijking en met meervoudige hoogere singulariteiten.*

Heeft de kromme meervoudige hoogere singulariteiten, dan kunnen we ons voorstellen, dat deze door een kleine *bestaanbare* wijziging

---

worden. Deze bewerking noemt BRILL een *deformatie* der singulariteit (l. c. p. 361). Reeds CAYLEY (On the Cusp of the second kind or Nodecusp. *Quart. Journ. of Math. Vol.* 6 (1864) p. 74, *Collected Math. papers* Vol. 5 p. 265) geeft voor het geval van een snavelpunt een voorbeeld van een dergelijke deformatie, hoewel hij daarbij niet uitdrukkelijk op het gelijk blijven van klasse en geslacht de aandacht vestigt.

Op elegante wijze toont BRILL verder algebraïsch aan, dat bij iedere bestaanbare deformatie van een hoogere singulariteit $\varkappa^{*\prime} - \beta^{*\prime} + 2(\delta^{*\prime\prime} - \tau^{*\prime\prime})$ dezelfde waarde heeft, die hij den *realiteitsindex* dier singulariteit noemt. Hierin stellen $\varkappa^{*\prime}$, $\beta^{*\prime}$, $\delta^{*\prime\prime}$, $\tau^{*\prime\prime}$ de aantallen der bestaanbare keer- en buigpunten en der geïsoleerde dubbelpunten en dubbelraaklijnen voor, die bij de deformatie ontstaan. Hoe groot die aantallen ieder afzonderlijk zijn hangt van de wijze van deformatie af.

Dit is echter geen nieuw resultaat, maar een onmiddellijk gevolg van de vergelijking van KLEIN, als we die na verschillende deformaties toepassen op een kromme, die aanvankelijk slechts één hoogere singulariteit bezat.

BRILL (l. c. p. 391) zegt elders te zullen aantoonen, dat de realiteitsindex van een singulariteit (dit moet echter luiden: van een *bestaanbare* singulariteit) $\varkappa^* - \beta^*$, en dus volgens (4) $t - v$ bedraagt. In verband met

$$n + \beta' + 2\tau'' + \beta^{*\prime} + 2\tau^{*\prime\prime} = k + \varkappa' + 2\delta'' + \varkappa^{*\prime} + 2\delta^{*\prime\prime}$$

volgt daar dan onmiddellijk de vergelijking (3) uit. Het is mij echter niet bekend waar BRILL het beloofde bewijs geeft.

in de vergelijking der kromme met behoud van graad en klasse der kromme zoodanig in de afzonderlijke singulariteiten uiteen gedreven zijn, dat haar singuliere punten en raaklijnen alle verschillen, maar zonder dat de aard der afzonderlijke singulariteiten een verandering heeft ondergaan. Deze vervorming, die ik voor het geval van een enkele meervoudige singulariteit in mijn proefschrift nader zal toelichten, noem ik het *uiteenschuiven* der meervoudige singulariteit [1]).

Door het uiteenschuiven ontstaan dan echter nieuwe geïsoleerde dubbelpunten en geïsoleerde dubbelraaklijnen, maar de hoogere meervoudige singulariteiten verdwijnen, zoodat de vergelijking (5) toepasbaar wordt, mits onder δ'' en τ'' de nieuw ontstane geïsoleerde dubbelpunten en dubbelraaklijnen worden meegeteld. Deze kunnen echter niet anders ontstaan, dan als snijpunten en gemeenschappelijke raaklijnen van twee toegevoegd onbestaanbare takken.

We hebben hierbij drie gevallen te onderscheiden wat betreft de bestaanbaarheid of onbestaanbaarheid van de beide punten en raaklijnen der uit twee toegevoegd onbestaanbare takken bestaande meervoudige singulariteit. Het reeds besproken geval, dat de punten en de raaklijnen beide onbestaanbaar zijn, geeft tot geen meervoudige singulariteit van dien aard aanleiding, en komt dus nu niet in aanmerking.

Raakpunten bestaanbaar, raaklijnen onbestaanbaar. Uit het *toegevoegd* onbestaanbaar zijn van beide takken volgt, dat de raakpunten samenvallen, maar de raaklijnen verschillen. Is de graad van ieder der singulariteiten t, dan doorsnijden beide takken elkaar in t^2 samenvallende punten, die na het uiteenschuiven der singuliere punten t^2 dubbelpunten doen ontstaan. Geschiedt, zooals we steeds aannemen, dit uiteenschuiven zoo, dat de vergelijking der kromme bestaanbaar blijft, dan worden de singuliere punten toegevoegd onbestaanbaar, terwijl de singuliere raaklijnen onbestaanbaar blijven. Na het uiteenschuiven krijgen we dus singulariteiten, die op de vergelijking van Klein geen invloed uitoefenen. We hebben er echter t^2 dubbelpunten bij gekregen, waarvan er $t\,(t-1)$ onbestaanbaar en t geïsoleerd zijn. Dit laatste is gemakkelijk in te zien, door vóór het uiteenschuiven de t samenvallende raaklijnen van ieder der singulariteiten een weinig uiteen te doen gaan, waardoor ieder der beide singulariteiten in een gewoon t-voudig punt met gescheiden, maar weinig verschillende, onbestaanbare raaklijnen verandert. De t raaklijnen afkomstig van de ééne singulariteit zijn toegevoegd aan die van de andere. Bij het uiteenschuiven geven nu de t paar toegevoegd onbestaanbare raak-

---

[1]) Hierbij verlaten we dus het in den aanvang van § 1 ingenomen eenzijdig standpunt.

lijnen t geïsoleerde punten, terwijl de overige dubbelpunten onbestaanbaar worden.

Na het uiteenschuiven der singuliere punten, waardoor het aantal geïsoleerde punten $\delta'' + t$ geworden en het aantal geïsoleerde dubbelraaklijnen onveranderd gebleven is, vindt men, de vergelijking (5) toepassend, $n + \beta' + 2\tau'' + \Sigma' v_1 = k + \varkappa' + 2(\delta'' + t) + \Sigma' t_1$.

Men mag hiervoor echter weder schrijven :

$$n + \beta' + 2\tau'' + \Sigma' v_1 = k + \varkappa' + 2\delta'' + \Sigma' t_1 \ , \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

mits men $\Sigma' t_1$ ook uitstrekke over die hoogere singulariteiten, waarvan het punt bestaanbaar maar de raaklijn onbestaanbaar is.

Raakpunten onbestaanbaar, raaklijnen bestaanbaar. Dit geval is geheel reciprook met het voorgaande. Nu zijn de raakpunten verschillend, terwijl de raaklijnen samenvallen. Uit deze gemeenschappelijke raaklijn ontstaan door het uiteenschuiven der singuliere raaklijnen v^2 nieuwe dubbelraaklijnen, waarvan er v geïsoleerd zijn. Ook voor dat geval blijft de vergelijking (5) dus doorgaan, mits men $\Sigma' v_1$ uitstrekke ook over die hoogere singulariteiten, waarvan het punt onbestaanbaar maar de raaklijn bestaanbaar is.

Raakpunten en raaklijnen beide bestaanbaar. Nu vallen punt en raaklijn van beide onbestaanbare singulariteiten samen. Beide takken raken elkaar dus aan. Dit kan een gewone aanraking zijn of een hoogere aanraking, doordat de Puiseux'sche reeksontwikkelingen der beide singulariteiten in de eerste termen (die dan bestaanbaar zijn) overeenstemmen ; de ongelijke termen zijn toegevoegd onbestaanbaar.

Stellen weer t en v graad en klasse van ieder der singulariteiten voor, en c een getal, dat wij niet nader behoeven te kennen, dan bedragen de aantallen D en T resp. der samenvallende snijpunten en der samenvallende gemeenschappelijke raaklijnen van beide takken

$$\left.\begin{array}{l} D = t^2 + c, \\ T = v^2 + c. \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Dit volgt uit een betrekking, die steeds bij twee rakende singuliere takken tusschen de getallen D en T bestaat, n.l.

$$T - D = (\beta_1{}^* + 1)(\beta_2{}^* + 1) - (\varkappa_1{}^* + 1)(\varkappa_2{}^* + 1),$$

waarin $\beta_1{}^*$ en $\beta_2{}^*$ de buigpuntsindices, $\varkappa_1{}^*$ en $\varkappa_2{}^*$ de keerpuntsindices der beide singulariteiten voorstellen [1]). Deze betrekking is het eerst door Stephen Smith (l. c. p. 167) afgeleid. Drukt men volgens (4) [1]) de indices in graad en klasse der singulariteiten uit, dan vindt men

$$T - D = v_1 v_2 - t_1 t_2,$$

of, daar in ons geval $t_1 = t_2 = t$ en $v_1 = v_2 = v$ is,

---

1) Zie de noot van pag. 848.

$$T - D = r^2 - t^2,$$

waaruit de beide vergelijkingen (6) volgen.

Schuift men derhalve de beide singulariteiten zoo uiteen, dat de singuliere punten en raaklijnen gaan verschillen, dan worden punt en raaklijn daardoor onbestaanbaar, terwijl er D nieuwe dubbelpunten en T nieuwe dubbelraaklijnen ontstaan. Zijn hier D'' geïsoleerde dubbelpunten en T'' geïsoleerde dubbelraaklijnen onder, dan is

$$\left.\begin{array}{l} D'' = t + c', \\ T'' = r + c', \end{array}\right\} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (7)$$

zooals ik in mijn proefschrift nader zal aantoonen.

Door de uiteenschuiving der singulariteiten zijn de aantallen der geïsoleerde dubbelpunten en dubbelraaklijnen $\delta'' + t + c'$ resp. $\tau'' + v + c'$ geworden. De vergelijking (5) levert dus

$$n + \beta' + 2(\tau'' + v + c') + \Sigma' v_1 = k + \varkappa' + 2(\delta'' + t + c') + \Sigma' t_1.$$

Vóór die uiteenschuiving is dus

$$n + \beta' + 2\tau'' + \Sigma' v_1 = k + \varkappa' + 2\delta'' + \Sigma' t'', \ . \ . \ . \ (5)$$

waarin de beide sommeeringen ook over de onbestaanbare singulariteiten met bestaanbare raakpunten en raaklijnen moeten worden uitgestrekt.

§ 3. *Bewijs van vergelijking* (2) *voor een kromme met bestaanbare vergelijking.*

De beschouwingen der beide vorige paragrafen leiden alle tot de vergelijking (5), die dus voor iedere kromme met bestaanbare vergelijking en met hoogere singulariteiten geldt. De sommeeringen moeten alleen worden uitgestrekt over de *hoogere* singulariteiten, en wel $\Sigma' t_1$ over die met bestaanbare raakpunten, $\Sigma' v_1$ over die met bestaanbare raaklijnen.

De vergelijking (5) kan echter nog aanmerkelijk vereenvoudigd worden, door ook de Plücker'sche singulariteiten onder de Σ'-teekens op te nemen.

Buigpunt. Voor een buigpunt is $t = 1$, $v = 2$. Laat men dus β' weg maar strekt men $\Sigma' t_1$ en $\Sigma' v_1$ ook over de bestaanbare buigpunten uit, dan wordt in (5) op juiste wijze met de aanwezigheid dier buigpunten rekening gehouden.

Keerpunt. Hiervoor is $t = 2$, $v = 1$, zoodat voor de keerpunten hetzelfde geldt als voor de buigpunten.

Geïsoleerd punt. Een geïsoleerd punt wordt gevormd door twee toegevoegd onbestaanbare elementen, waarvan de punten bestaanbaar zijn en dus samenvallen, de raaklijnen onbestaanbaar zijn en dus

verschillen. Voor ieder dier elementen is $t = v = 1$. Strekt men nu de sommeeringen ook over de geïsoleerde punten uit, dan heeft dit geen invloed op $\Sigma' v_1$ (daar de raaklijnen onbestaanbaar zijn), terwijl $\Sigma' t_1$ daarentegen met $2\delta''$ toeneemt. Laat men dus in (5) den term $2\delta''$ weg, maar strekt men $\Sigma' t_1$ ook over de geïsoleerde punten uit, dan blijft de vergelijking juist.

GEÏSOLEERDE DUBBELRAAKLIJN. Deze wordt gevormd door twee elementen ($t = v = 1$) met bestaanbare raaklijn en onbestaanbaar raakpunt. Hiervoor geldt het reciproke van hetgeen voor een geïsoleerd punt is opgemerkt.

Strekt men de sommeeringen dus ook over de PLÜCKER'sche singulariteiten uit, dan wordt de vergelijking (5)

$$n + \Sigma' v_1 = k + \Sigma' t_1 \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarbij men, zoo men wil, ook ieder ander element der kromme onder de Σ'-teekens mag opnemen.

§ 4. *Bewijs van vergelijking (2) voor een kromme met onbestaanbare vergelijking.*

Om de betrekking (2) voor een kromme met onbestaanbare vergelijking te bewijzen, schrijven we haar in den vorm

$$J \equiv k - n + \Sigma' t_1 - \Sigma' v_1 = 0.$$

We moeten dus aantoonen, dat ook voor een kromme met onbestaanbare vergelijking J de waarde *nul* heeft. Zij $\varphi + i\psi = 0$ de vergelijking dier kromme, waarin φ en ψ slechts bestaanbare coëfficiënten bezitten. Voor die kromme heeft J natuurlijk dezelfde waarde als voor de kromme $\varphi - i\psi = 0$, b.v. de waarde J_1.

Voor de kromme $\varphi^2 + \psi^2 = 0$, die uit de beide eerstgenoemde krommen bestaat, heeft J dus de waarde $2J_1$, daar J slechts bestaat uit termen, die zich bij een gedegenereerde kromme additief uit de overeenkomstige termen der partieelkrommen samenstellen. De vergelijking dier kromme is echter bestaanbaar, zoodat de betrekking (2) er op van toepassing is. Hieruit volgt $J = 2J_1 = 0$, dus $J_1 = 0$.

Hiermede is bewezen. dat J ook voor de kromme $\varphi + i\psi = 0$ de waarde *nul* heeft, en daarvoor dus de vergelijking (2) geldt.

Bij deze afleiding is echter stilzwijgend ondersteld, dat φ en ψ geen gemeenschappelijken factor hebben, daar anders de kromme $\varphi^2 + \psi^2 = 0$ een dubbeltellend gedeelte en dus een oneindig aantal singulariteiten zou bezitten. Hebben φ en ψ zulk een gemeenschappelijken factor, d. w. z. degenereert de kromme in een kromme met bestaanbare en een met onbestaanbare vergelijking, dan gaat de betrekking (2) nog

steeds door. Immers, zooals we gezien hebben, geldt ze voor de beide partieelkrommen, waaruit door optelling de overeenkomstige vergelijking voor de totaalkromme voortvloeit.

KLEIN (l. c. p. 207) vindt, door toepassing van zijn vergelijking op de kromme $\varphi^2 + \psi^2 = 0$, voor een kromme met onbestaanbare vergelijking, waarvan de p bestaanbare punten en de r bestaanbare raaklijnen niet singulier zijn, de betrekking

$$n + r = k + p \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Deze vergelijking is onmiddellijk uit (2) af te leiden.

Verder volgt uit (2) nog:

De vergelijking (8) *van* KLEIN *voor onbestaanbare krommen geldt ook als die kromme bestaanbare singuliere punten of bestaanbare singuliere raaklijnen bezit, mits die voor zooveel bestaanbare punten of raaklijnen tellen als de graad resp.* de *klasse er van bedraagt.*

§ 5. *Andere vormen voor de vergelijking* (2).

De vergelijking (2) kan nog tot andere gedaanten herleid worden. De PLÜCKER'sche vergelijking $3(k - n) = \beta - \varkappa$ wordt nl. voor een kromme met hoogere singulariteiten $3(k - n) = \beta - \varkappa + \Sigma(\beta_1{}^* - \varkappa_1{}^*)$, of volgens (4)[1] $3(k - n) = \beta - \varkappa + \Sigma(r_1 - t_1)$, waarin het Σ-teeken over de *hoogere* singulariteiten, zoowel de bestaanbare als de onbestaanbare, moet worden uitgestrekt. Door ook de PLÜCKER'sche singulariteiten, en zoo men wil ook de gewone punten der kromme, onder het Σ-teeken op te nemen, wordt die vergelijking

$$3(k - n) = \Sigma r_1 - \Sigma t_1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

De realiteitsvergelijking (2) kan dus ook in den volgenden vorm geschreven worden:

$$\Sigma t_1 - \Sigma r_1 = 3(\Sigma' t_1 - \Sigma' r_1). \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

Beteekent verder $\Sigma'' t_1$ een sommeering over de *onbestaanbare punten*, $\Sigma'' r_1$ over de *onbestaanbare raaklijnen*, dan is $\Sigma t_1 = \Sigma' t_1 + \Sigma'' t_1$, enz., zoodat (10) wordt

$$\Sigma'' t_1 - \Sigma'' r_1 = 2(\Sigma' t_1 - \Sigma' r_1) \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

De vergelijkingen (2), (9) en (10) zijn natuurlijk alle slechts verschillende vormen voor dezelfde realiteitsbetrekking.

Sneek, Maart 1904.

[1]) Zie de noot van pag. 848.

Plantenkunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt ook namens den Heer HUGO DE VRIES een mededeeling aan van den Heer E. VERSCHAFFELT: *„Bepaling der werking van vergiften op planten".*

Als een stuk van een levend orgaan eener landplant in water wordt gelegd, neemt het, ten gevolge der bekende osmotische eigenschappen van het protoplasma, gewoonlijk water op, en zet dit zoolang voort tot de celwanden geen verdere uitrekking meer gedoogen. De toeneming van het volume welke daarmede gepaard gaat, de verschijnselen van weefselspanning die er het gevolg van kunnen zijn, hebben, sedert HUGO DE VRIES op dit gebied de grondslagen legde, vele onderzoekingen uitgelokt die het wel overbodig zou zijn hier andermaal te noemen. Begrijpelijkerwijze moet bij die wateropname ook het gewicht van het weefselfragment toenemen, en het kost geen moeite zich te overtuigen dat vrij aanzienlijke gewichtsverschillen optreden, zoodra het gebruikte orgaan eenigszins rijk is aan parenchym.

Dit alles echter gebeurt slechts zoolang het plantendeel levend is. Legt men in water een stuk orgaan dat men van te voren heeft gedood, dan wordt geen water meer opgenomen; integendeel diffundeeren, daar de semipermeabiliteit van het protoplasma is opgeheven, de in het celvocht opgeloste stoffen naar buiten; met deze verlaat ook een gedeelte van het water dat de celwanden spant het weefselfragment, en dit laatste neemt aan gewicht zoowel als aan volume af.

Door het bepalen van bij het leggen in water optredende gewichtsveranderingen, schijnt het dus wel, dat men zal kunnen beoordeelen of een plantenorgaan levend is of dood. Mocht het blijken dat geen andere omstandigheden storend werken, dan zouden wij, naast de door HUGO DE VRIES gebruikte uittreding van kleurstoffen bij den dood der plantencellen [1]), en het onlangs door A. J. J. VAN DE VELDE toegepaste uitblijven van het plasmolytisch verschijnsel [2]), over een ander kriterium beschikken, dat bij het bepalen der letale grenswaarde van meetbare uitwendige invloeden van nut zou kunnen zijn. Om de bruikbaarheid der methode te beproeven heb ik getracht op deze wijze de giftigheidsgrens van eenige stoffen te bepalen, en het komt me voor dat dit zeer gunstige uitkomsten heeft opgeleverd. Het is te verwachten dat niet elk willekeurig gekozen plantenorgaan zich even goed tot deze experimenten zal leenen; de meeste bleken echter bruikbaar, en als zeer bijzonder daartoe geschikt noem ik

---

1) Arch. Néerl. VI, 1871.

2) Handelingen der vier eerste Vlaamsche Natuur- en Geneeskundige Congressen.

aardappelknol, beetwortel, vleezige bladeren van *Aloë*, sappige bladstelen zooals van *Begonia*, *Rheum*, en andere planten.

Een enkel voorbeeld moge toelichten op welke wijze te werk wordt gegaan, en een denkbeeld geven der waargenomen gewichtsverschillen.

Nadat een voorproef had geleerd dat de giftigheidsgrens van $Cu SO_4$ voor aardappel was gelegen beneden de concentratie van 0,005 grammol. p. liter, werden vier aardappelfragmenten met filtreerpapier afgedroogd, gewogen, en gebracht in oplossingen $Cu SO_4$ bevattend:

a 0,001; *b* 0,002; *c* 0,003 en *d* 0,004 gr. mol.

De aardappelstukjes wogen resp.:

a 3,775; *b* 3,225; *c* 2,860 en *d* 3,195 gr.;

na 24 uren in de koperoplossingen te hebben verwijld, werden zij opnieuw afgedroogd en gewogen, hetgeen gaf:

a 4,620; *b* 3,310; *c* 2,895 en *d* 3,260 gr.

Alle hadden dus water opgenomen; de giftige werking van het tevens binnendringende kopersulfaat zou nu echter spoedig blijken. De stukken werden afgewasschen en in leidingwater (duinwater) gelegd; na 24 uren wogen zij:

a. 4,670; *b*. 3,350; *c*. 2,825 en *d*. 3,150 gr.

Thans hadden *c*. en *d*. aan gewicht afgenomen, en deze vermindering ging ook den volgenden dag nog onafgebroken door, terwijl *a* en *b* daarentegen nog steeds water opnamen. De giftigheidsgrens van $Cu SO_4$ voor aardappelstukken van 3—5 gr. gewicht ligt dus, na 24 uren, tusschen 0,002 en 0,003 gr. m. p. l., d. i. tusschen 0,03 en 0,05 pCt. (mol. gew. $Cu SO_4 = 159$).

In het vervolg werd een stuk weefsel als onbeschadigd beschouwd indien het, na 24 uren in de giftige oplossing te hebben gelegen, ook nog 48 uren daarna in water, (eens of 2-maal ververscht) zoo niet aan gewicht toe, dan toch in elk geval niet afnam. Het is duidelijk dat hierbij enkel organen kunnen worden gebruikt die eenigszins langen tijd, in water gedompeld, blijven leven. Ik kan mededeelen dat, wat den aardappel betreft, normale fragmenten, in water gelegd dat dagelijks werd ververscht, nog na 18—20 dagen niet aan gewicht afnamen, maar zelfs nog geringe hoeveelheden water opnamen. Het was hierbij onverschillig, althans binnen dit tijdsverloop, of leidingwater dan wel gedestilleerd water werd gebruikt. Bij alle dergelijke proeven worden de door weging verkregen uitkomsten op zeer treffende wijze bevestigd door de omstandigheid, dat aardappelstukken bij het afsterven donkergrijs worden (omzet-

ting door enzymwerking van tyrosine in homogentisinezuur). Ook verschillende andere plantendeelen vertoonen een verschijnsel van dien aard dat als proef op de som dienst kan doen, in de eerste plaats het uittreden van kleurstof, zooals bij roode biet, *Begonia*, en andere.

Op dezelfde wijze als hierboven beschreven kan ook de schadelijke grensconcentratie worden bepaald van neutrale minerale zouten, die bij een zekere verdunning langen tijd onschadelijk zijn, maar dit in meer geconcentreerde oplossing reeds moeten worden door hunne sterke osmotische werking op plantencellen; men kan, met andere woorden, de giftigheidsgrens bepalen van plasmolyseerende stoffen. In deze gevallen verloopen de resultaten der wegingen in zoover anders dat de weefselstukken in de zoutoplossing begrijpelijkerwijze aan gewicht afnemen, bij het overbrengen in water daarentegen wederom aan gewicht toenemen indien zij onbeschadigd zijn gebleven. Mocht bij de *de*plasmolyse de dood intreden, dan is dit naderhand aan een afname van het gewicht te erkennen.

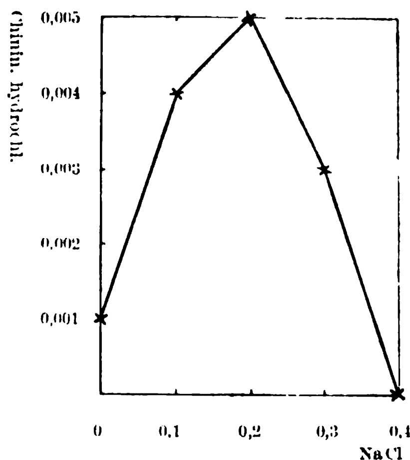
Langs dezen weg heb ik me kunnen overtuigen dat de aardappelknol vrij gevoelig is voor plasmolyseerende stoffen. Stukken van dit orgaan blijken beschadigd als zij na 24 uren in 0,4 gr. mol. NaCl (2,34°/₀) te hebben gelegen, in water worden overgebracht. Daarbij zal in het midden worden gelaten of het afsterven reeds in de zoutoplossing, dan wel eerst bij het leggen in water plaats heeft; soms begon echter de grijze verkleuring reeds in het zout op te treden. Een oplossing van 0,3 gr. mol. Na Cl (1,75°/₀) is een dag lang inwerkend nog geheel onschadelijk. Andere plantendeelen nu bieden veel meer weerstand aan neutrale zouten. De grensconcentratie van NaCl voor stukken beetwortel bijvoorbeeld, ligt, bij een inwerkingsduur van een dag, tusschen 1 en 1,5 gr. mol.; nader heb ik deze grens niet bepaald. Dergelijke waarde leverden verschillende andere plantendeelen; zooals de knol van *Colchicum autumnale*, het blad van *Aloë dichotoma* en *Aloë succotrina*.

Voor KBr, KNO_3, bleek de moleculaire concentratie waarbij aardappelstukken nadeel gaan ondervinden vrijwel overeen te komen met die, hierboven voor Na Cl aangegeven. Het lag trouwens, althans voorshands, niet in mijn bedoeling dit onderzoek tot een grooter aantal zouten uit te strekken, al is daarvan ongetwijfeld menig belangrijk resultaat te verwachten, wellicht ook in verband met de werking der ionen op de levende cel. Enkel verdient hier wel te worden vermeld, dat voor glucose en saccharose, schadelijke werking op aardappelstukken merkbaar begon te worden bij een concentratie van 0,5 of 0,6 gr. mol., dus slechts weinig hooger dan bij Na Cl.

Belangwekkende waarnemingen aangaande de werking van zoutoplossingen op plantencellen zijn indertijd gedaan door J. C. COSTERUS [1]; ofschoon zij met behulp van wegingen nog niet werden herhaald, mag ik niet verzuimen er de aandacht op te vestigen, daar zij wijzen op een verschillend gedrag der cellen in de zoutoplossing naar gelang zuurstof aanwezig is of niet, en dit in verband met het volgende van belang kon blijken.

Naar aanleiding van de bepalingen der geringste concentratie, waarbij stoffen vergiftig zijn, werd ook onderzocht of de grens kan worden verschoven door toevoeging aan de oplossing van andere verbindingen. Dit is inderdaad dikwijls het geval; en zoo leent zich de weegmethode insgelijks tot het herhalen der onderzoekingen van KAHLENBERG en TRUE [2], en die van TRUE en GIES [3], waaruit langs een anderen weg bleek dat de giftigheid van metaalverbindingen voor planten door zekere toegevoegde zouten werd verminderd. Het geval dat ik eenigszins van naderbij heb nagegaan betreft evenwel niet een metaalvergift, maar een alkaloïd.

De geringste vergiftige concentratie van zoutzure kinine is voor den aardappel een zeer lage, namelijk 0,001 gr. mol. per liter [4]), bij een inwerkingsduur van 24 uren. Alle plantendeelen die ik onderzocht, bleken trouwens ongeveer even gevoelig te zijn voor dit vergift. Toevoeging aan de kinineoplossing van Na Cl in bepaalde concentratie heeft evenwel voor gevolg dat de dood, na denzelfden tijd, eerst bij een vrij wat hooger concentratie der kinine optreedt, en deze concentratie is wederom afhankelijk van de hoeveelheid Na Cl in de oplossing. De figuur hiernaast geeft een graphische voorstelling van deze verschuiving der giftigheidsgrens. Men ziet er uit, dat door 0,2 gr. mol. Na Cl p. liter de schadelijke concentratie der zoutzure kinine van 0,001 op 0,005 gr. mol. wordt gebracht, terwijl een verder stijgen der hoeveelheid keukenzout wederom minder gunstig gaat werken. Bij



[1]) Arch. Néerland. t. 15. 1880.

[2]) Botan. Gazette. vol. 22, 1896.

[3]) Bulletin Torrey Botan. Club. vol. 30. 1903.

[4]) of 0,03965 %; mol. gew. $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + 2H_2O = 396,5$.

0,4 gr. mol. is, zooals reeds vroeger bleek, zuiver Na Cl voor den aardappel schadelijk.

Voor zoover ik heb kunnen zien, wordt de giftigheid der zoutzure kinine op planten algemeen in denzelfden zin door Na Cl gewijzigd. Ik kreeg althans dezelfde uitkomsten met stukken van de suikerbiet, den bladsteel van *Begonia*, bladfragmenten van *Aloë*. Daar de cellen der suikerbiet echter aan veel aanzienlijker concentraties keukenzout weerstand bieden, dan die van den aardappel, is het niet te verwonderen dat ook nog bij aanwezigheid van meer dan 1 gr. mol. Na Cl p. liter de antagonistische werking tegenover kinine met dit plantendeel is waar te nemen.

De vermindering der giftigheid, door de hierboven genoemde schrijvers waargenomen als zekere op zich zelf onschadelijke zouten aan metaalverbindingen werden toegevoegd, is door hen toegeschreven aan de daardoor verminderde concentratie der vergiftige ionen; hunne uitkomsten sloten derhalve aan bij het vroeger door PAUL en KRÖNIG bestudeerde verband tusschen desinficieerende werking en dissociatiegraad [1]). Door LOEB onderzochte antitoxische werkingen van metaal op metaal, met dierlijke cellen als reagens, leerden echter dat de verklaring niet steeds in deze richting kan worden gezocht [2]), en zoo moet ook een nadere interpretatie van het hier besproken geval voorloopig uitblijven; te meer daar zij hoogstwaarschijnlijk niet op physiologisch, maar op chemisch gebied zal blijken te liggen.

Ten slotte kunnen de medegedeelde waarnemingen nog worden aangevuld door de uitkomsten van enkele proeven met andere stoffen.

De giftigheid van zoutzure kinine, voor aardappel en voor suikerbiet, wordt even duidelijk als door Na Cl, verminderd door K Br, Li Br, $Ca(NO_3)_2$, dus door vrij verschillende zouten. Glucose en saccharose daarentegen hebben niet den minsten invloed.

Ook van nog een ander organisch vergift, van het oxaalzuur, bleek de werking gedeeltelijk te worden geneutraliseerd door daarnaast opgelost voorkomend Na Cl. Vooral de suikerbiet gaf hierbij zeer duidelijke uitkomsten, doch ook bij aardappel was de antitoxische invloed van het keukenzout duidelijk. In mindere mate, maar toch zoo dat geen twijfel mogelijk is, wordt de giftigheid van oxaalzuur ook tegengewerkt door saccharose.

Enkele proeven met een metaalvergift (koperzouten) vielen over het algemeen uit in den zin der uitkomsten van KAHLENBERG en zijn medewerkers.

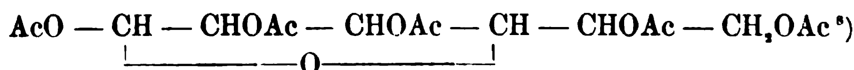
[1]) Zeitschr. für physikal. Chemie. Bd. 12. 1896. Zeitschr. für Hygiene. Bd. 25. 1897.

[2]) PFLÜGER's Archiv. Bd. 88. 1901. Americ. Journ. of physiol. vol. 6. 1902
Andere waarnemingen op dierlijk physiologisch gebied die in deze zelfde categorie behooren zijn onlangs gedaan door E. LESNÉ en CH. RICHET FILS (Arch. internat de Pharmacodynamie. XII. 1903),

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt ook namens den Heer HOLLEMAN aan als mededeeling N°. 8 over intramoleculaire verschuivingen: C. L. JUNGIUS. *„De wederzijdsche omzetting der twee*[1]) *stereoisomere pentacetaten van d-glucose."*

Indien men door middel van azijnzuuranhydride alcoholen verestert, dan wordt dit proces, zooals bekend is, door de aanwezigheid van katalysatoren in hooge mate versneld. Dat zulks nu voor de suikers ook geldt sluit zich dus aan de algemeene ervaring aan. Merkwaardig echter is het, dat men bij deze meerwaardige alcoholen, al naar den aard van den katalysator, komt tot isomere pentacetaten. Uit de onderzoekingen van FRANCHIMONT[2]) en van HERZFELD[3]) volgt dat men met droog natriumacetaat als katalysator komt tot een product met een sm.pt. van 134° (β), terwijl volgens ERWIG en KÖNIGS[4]) met $ZnCl_2$ een product ontstaat met een sm.pt. van 112° (α). Nadat door FRANCHIMONT het bewijs geleverd was, dat de genoemde twee producten werkelijk isomeer waren[5]) [de eerste werd in den beginne als een diglucoseoctoacetaat beschouwd] werd door dezen chemicus de opvatting verdedigd, dat zij het beste worden voorgesteld als afgeleid van den z.g. oxydvorm van de glucose[6]). De twee pentacetaten zijn dan stereisomeren, daar van den oxydevorm van de glucose, welke een asymmetrisch C-atoom meer bevat dan de aldehydvorm, twee stereoisomeren moeten bestaan.

Evenals voor de twee methylglucosiden[7]) krijgt men dus, bij gebruik van de TOLLENS'sche glucoseformule, de volgende constitutie voor de pentacetaten



Doordat het eindstandige linksche C-atoom als een nieuw asymmetrisch atoom optreedt, wordt het bestaan van twee isomeren verklaard.

---

[1]) TANRET heeft voor eenige jaren een derde isomeer glucosepentacetaat, sm.pt. 86° beschreven (Bull. **13**. 261 (1895). Ik ben bij mijn onderzoek tot de conclusie gekomen dat dit isomeer niet bestaat, maar een mengsel is van de twee andere (zie lager).

[2]) Ber. **12**. 1940.

[3]) Ber. **13**. 265.

[4]) Ber. **22**. 1464.

[5]) Recueil. **11**. 106 (1892) Recueil. **12**. 310.

[6]) Versl. Akad. **24** Juni 1893.

[7]) E. FISCHER B. **26**. **2400** (1893).

[8]) Ac = CH_3 — CO.

2. Het was bekend dat het β-isomeer, hetwelk met Na-acetaat ontstaat, in het andere overgaat door het in azijnzuuranhydride-oplossing korten tijd te koken met een weinig $ZnCl_2$ [1]).

Deze omzetting nu is door mij nader bestudeerd; zij wordt veroorzaakt door eene intramoleculaire verschuiving aan het eindstandige, asymmetrische koolstofatoom. Men zou geneigd kunnen zijn de omzetting in azijnzuuranhydride-oplossing door eene opname en daarop volgende wederafsplitsing van een molecuul van het oplosmiddel te willen verklaren, gelijk FISCHER veronderstelde dat bij de wederzijdsche omzetting tusschen de twee isomere methylglucosiden gebeurde [2]).

Deze opvatting wordt echter onhoudbaar, doordat de omzetting ook zonder aanwezigheid van azijnzuuranhydride kan plaats hebben. LOBRY DE BRUYN kreeg nl. uit het β-isomeer, sm.pt. 134°, door het eenvoudig met droog $ZnCl_2$ te smelten, direct het andere met het sm.pt. 112°. Verder gelukte het mij dezelfde omzetttng te bewerkstelligen in een SO_3 houdende chloroformoplossing. Door chloroform met rookend zwavelzuur te schudden gaat een gedeelte van het SO_3 in de chloroform over. Deze oplossing nu is gebleken verscheidene reacties in sterke mate katalytisch te versnellen. Een oplossing van het β-pentacetaat in $CHCl_3$, dat per cM^3 18.8 mG. SO_3 bevatte, draaide aanvankelijk slechts zeer zwak rechts; na korten tijd vertoonde zij sterkere draaiing. Het SO_3 werd nu met verdunde loog weggenomen en de chloroform afgedistilleerd. Het achterblijvende werd uit alcohol omgekristalliseerd en zoodoende het zuivere α-isomeer, smeltende bij 112°, verkregen.

3. Het is gebleken dat de omzetting tusschen de beide pentacetaten, evenmin als bij de twee methylglucosiden, een geheel eenzijdige reactie is. Gelijk meestal bij omzettingen tusschen stereoisomeren, is ook hier de eindtoestand een evenwicht tusschen beide; de grens ligt hier echter dicht bij den bij 112° smeltenden vorm. Een oplossing van 5 G. β-pentacetaat tot 100 cc. in azijnzuuranhydr. bevattende per 100 cc. 2 gr. $ZnCl_2$ had aanvankelijk een draaiing van + 1°.0 (buis 1 d. M., polarim. van SCHMIDT en HAENSCH). Door deze oplossing op 35° te houden vermeerderde de draaiing met meetbare snelheid en kwam ten slotte op + 14°.5. Van een geheel gelijke oplossing van het α-isomeer met de aanvangsdraaiing + 16°.3 daalde deze tot dezelfde einddraaiing + 14°.5. Hieruit berekent men dat in den evenwichtstoestand de α-vorm voor 88 % de β voor 12 % voorkomt. De eerste kon trouwens in zuiveren toestand uit

[1]) Met $ZnCl_2$ alleen als katalysator ontstaat β blijkbaar ook eerst.

[2]) Zie hierover mijne mededeeling, Verslagen Kon. Ak. v. Wet. 27 Juni 1903.

het eindproduct worden geïsoleerd; daarnaast nog kristallen, die bij 95—98° smolten en beide isomeren bevatten.

4. Door bovengenoemde veranderingen der draaiing op verschillende tijden te bepalen kon de snelheid der wederzijdsche omzetting gemeten worden.

Zij voldeed aan de formule voor de monomoleculaire, omkeerbare omzetting; voor $\frac{1}{t} lg. \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha}$ [1]) werd een constante waarde gevonden en wel dezelfde waarde onverschillig van welk der beide isomeren was uitgegaan.

Bij 35° en een gehalte van 2 °/₀ aan $ZnCl_2$ in de oplossing bedroeg deze waarde, welke de som der snelheidsconstanten van de twee tegengestelde reacties is, gemiddeld 0.0095 (de tijd in uren uitgedrukt, en bij gebruik van gewone logarithmen). Bij 45°, eveneens met 2 °/₀ $ZnCl_2$, bedroeg de gemiddelde constante 0.028. De temperatuurscoëfficiënt voor de omzetting per 10° is alzoo 3.01. Verder werden ook nog bij 45° bepalingen gedaan met 1 °/₀ $ZnCl_2$, en daarbij als constante gevonden 0.0135. Deze blijkt dus evenredig aan de concentratie van den katalysator te zijn.

5. Behalve deze beide isomeren meende TANRET een derde glucosepentacetaat gevonden te hebben [2]).

Bij behandeling van glucose met azijnzuuranhydride en een weinig $ZnCl_2$ en omkristallisatie uit alcohol kreeg hij uit de moederloog kristallen met een $[\alpha]_D$ van + 59° à 62°. Een zuiver smeltpunt had deze stof niet; het smelttraject lag beneden de smeltpunten der bovengenoemde isomeren. Daar hij deze kristallen door verder omkristalliseeren niet meer kon scheiden, meende hij, dat het een derde modificatie was met een sm.pt. van ± 86°, met nog een geringe hoeveelheid van de beide andere er tusschen, waarvan zij niet of moeilijk te zuiveren was. Het ligt echter voor de hand aan te nemen dat deze zgn. derde modificatie het mengsel der beide andere is, dat uit een alcoholische oplossing komt, welke aan deze beide verzadigd is. Voor deze opvatting is het volgende aan te voeren:

1°. Wanneer het een derde isomeer was, zou het door omkristallisatie geheel vrij van de andere moeten te krijgen zijn en een zuiver smeltpunt moeten hebben.

---

[1]) α_∞ is de draaiing in den evenwichtstoestand, α_0 de draaiing in 't begin, α op een bepaald tijdstip.

[2]) Bull. 13. 261 (1895).

2°. Maakt men een mengsel van de bij 134° en 112° smeltende isomeren, zoodat $[\alpha]_D = 60°$ is, dan heeft dit mengsel hetzelfde smelttraject als het product van TANRET [1]) en wel: 91—94°.

3°. Een oplossing die met de beide isomeren verzadigd is, en een verzadigde oplossing van het product van TANRET blijken evenveel pentacetaat te bevatten. Als oplosmiddel heb ik alcohol van 50 % gebruikt. Door schudden bij 25° met een overmaat van de beide zuivere isomeren werd een oplossing verkregen bevattende 3.08 à 3.10 % pentacetaat; het product van TANRET gaf op gelijke wijze een oplossing bevattende 3.13 à 3.14 %.

Het is dus niet twijfelachtig, dat het zgn. derde isomeer niet bestaat, maar een mengsel der beide andere is. [2])

De twee stereoisomere methylglucosiden zijn om te zetten in de overeenkomstige pentacetaten en omgekeerd [3]) Het α-glucoside correspondeert met het pentacetaat, sm.pt. 112°, het β-glucoside met het pentacetaat, sm.pt. 134°. Het ligt dus voor de hand de beide pentacetaten aan te duiden resp. met α en β, gelijk ook in het zooeven geciteerde stuk van BEHREND en ROTH is geschied.

6. Op het verschijnsel der multirotatie van suikers werpt de wederzijdsche omzetting der glucosiden en pentacetaten nieuw licht. Als de meest waarschijnlijke verklaring van dit verschijnsel is ook hier aan te nemen een wederzijdsche directe omzetting tusschen de twee stereoisomere vormen, die volgens de glucose-formule van TOLLENS moeten bestaan. De onlangs gepubliceerde onderzoekingen van FRANKLAND ARMSTRONG [4]) en van BEHREND en ROTH [5]) hebben voor deze opvatting sterk sprekende argumenten bijgebracht.

Daartegenover staat echter, dat TOLLENS' formule de aldehydeeigenschappen van glucose niet uitdrukt; men is dus geneigd om aan te nemen, dat in een glucose-oplossing in elk geval toch ook moleculen in den aldehyde-vorm moeten voorkomen, of wel moleculen die 1 H_2O meer bevatten, met de groep $HC(OH)_2$. Men mag dan ook tot de opvatting komen, dat deze gehydrateerde aldehydevorm niet als tusschenproduct dienst doet bij de omzetting tusschen de

---

[1]) De Heer TANRET had de welwillendheid een monster van zijn praeparaat aan Prof. LOBRY DE BRUYN toe te zenden. Hiermede heb ik de proeven verricht.

[2]) Deze meening wordt ook uitgesproken in een zoo juist verschenen stuk van BEHREND en ROTH Ann. **331**, 359.

[3]) E. FISCHER en E. FRANKLAND AMSTRONG. Ber. **34**, 2885.

[4]) Journ. Chem. Soc. **83**, 1305. 1903.

[5]) Ann. **331**, 359.

twee stereoisomere lactonvormen [1]), maar dat wij hier een volkomen analogie hebben met hetgeen bij de glucosiden gebleken is, nl. dat er wel directe omzetting plaats vindt tusschen de stereoisomeren, doch daarnaast als quantitatief onbeduidende nevenreactie ook opname en afsplitsing van het oplosmiddel. Deze reacties moeten dan allen met elkaar in evenwicht zijn. Ook dit punt zal ik nog nader experimenteel trachten op te helderen [2]).

De bijzonderheden van dit onderzoek zullen later elders worden gepubliceerd.

Amsterdam, Maart 1904. *Organ. Chem. Lab. d. Univ.*

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt ook namens den Heer HOLLEMAN eene mededeeling aan van den Heer J. J. BLANKSMA: „*Over de substitutie in de benzolkern*".

In 1887 trachtte ARMSTRONG [3]) in zijne verhandeling: „An explanation of the laws which govern the substitution in the case of benzenecompounds" eene verklaring te geven van het feit dat sommige benzolderivaten hoofdzakelijk meta- andere ortho- en para-gesubstitueerde produkten geven. Hij is van meening, dat aan de substitutie een additie van de inwerkende stof vooraf gaat, en zegt: "my object now is to advocate the view that in the formation of substitution products — in reactions as so called double decompositions — an

---

[1]) Zie MARTIN LOWRY, Journ. Chem. Soc. **75**, 212, (1899). **83**, 1314. (1903).

[2]) Door verschillende chemici (v. LIPPMANN, Chemie d. Zuckerarten II, 130, 990. Ber. 29, 203, TREY, Z. f. phys. Ch. **18**, 193, SIMON, C. R. **132**, 487), ook door mij (Ber. **28**, 3081 (1895)) is de meening uitgesproken dat met de drie $[\alpha]_D$'s van $+106°$, $+53°$ en $+22°,5$ voor glucose bekend, drie modificatie's overeenkomen en wel twee oxyd- (of lacton) vormen en een aldehydvorm. Het is nu na het onderzoek van den Heer JUNGIUS over de methylglucosiden en pentacetaten zoo goed als zeker dat de $[\alpha]_D$ van 53° bij een evenwichtstoestand behoort tusschen de twee oxydvormen. Hiermee is ook de vraag van de H.H. BEHREND en ROTH in hunne pas verschenen verhandeling (Ann. 331, 359) tot mij gericht, beantwoord. De vroeger door mij gegeven voorstelling dat de glucose met $[\alpha]_D + 106°$ zou kristalliseeren uit eene oplossing waarin zij niet aanwezig was (van glucose n.m. van een $[\alpha]_D + 53°$) vervalt uit den aard der zaak. Het is, zooals B. en R. opmerken een kwestie van relatieve oplosbaarheid der twee of drie in elkaar om te zetten isomeren. Deze meening was ik reeds sinds geruimen tijd toegedaan. Dat het hier een evenwicht geldt is ook door LOWRY en FR. ARMSTRONG uitgesproken. Welke de juiste aard van dit evenwicht is, zal, zooals boven aangekondigd, de Heer JUNGIUS nader trachten vast te stellen. L. D. B.

[3]) Journ. Chem. Soc. **51**, 258

additive compound in first formed by the union of the interacting substances." Hij meent echter "that the production of paraderivatives must be regarded as the result of a kind of isomeric or intramolecular change, which probably takes place owing to the existance in closed chaincompounds of a tendency to form symmetrical diderivatives." Later gaven CRUM BROWN en GIBSON [1]) "a rule for determining whether a given benzemono-derivative shall give a meta-di-derivative or a mixture of ortho- and para-di-derivatives," die luidde als volgt: "When X is naturally to be regarded as a derivative of HX, C_6H_5X gives ortho- and para-di-derivatives, and when X is naturally to be regarded as a derivative of HOX, C_6H_5X gives meta-di-derivatives.

Our test by which we determine whether X is to be regarded as derived from HX or HOX is: can HX be 'directly, by a single oxidising step converted into HOX or not? If it cannot, then X is to be looked on as derived from HX; if it can, then X is to be looked on as derived from HOX."

De onderzoekingen van HOFMANN, BAMBERGER, HANTZSCH, CHATTAWAY en ORTON [2]) en anderen hebben er toe geleid de substitutie bij aniline-derivaten op te vatten als een reactie die in twee phasen verloopt; eerst wordt een waterstofatoom van de NH_2-groep door een halogeen-atoom of een nitrogroep vervangen, en daarna heeft een verspringing van deze groepen plaats naar de para- of orthoplaats.

Onlangs, in 1902, gaf FLÜRSCHHEIM [3]) den volgenden regel:

„Alle Gruppen in welchen die Affinität des direct am Benzolkern haftenden Atoms stark in Anspruch genommen ist, orientieren nach meta; diejenigen dagegen, in welchen das direct am Benzolkern haftende Atom ungesättigt erscheint, d. h. noch freie Affinität aufweist orientieren nach ortho und para." Kort daarop eindelijk uitte HOLLEMAN [4]) zich in den volgenden geest:

„La resolution de cette autre question (en quoi tel groupe dirige tel autre vers les places ortho et para ou bien vers la place meta), que je viens de signaler, me semble impossible par la voie qu'on a suivie jusqu'ici. Il me semble plus de temps de quitter tout à fait des hypothèses de ce genre qui se basent sur les propriétés dites positives et negatives des groupes ou sur leur liaison plus ou moins forte au noyau benzénique. Par l'élément arbitraire qu'elles con-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 367.

[2]) Ber. **4** 742; **5** 704; **7** 526; **27** 361; **28** 401; **30** 1261.
Journ. Chem. Soc. **77** 1047; **79** 274.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **66** 325.

[4]) Rec. **22** 278.

tiennent elles ne peuvent jamais rendre compte exactement des phenomènes."

Uit de aangehaalde literatuur blijkt wel dat het probleem van de substitutie in de benzolkern nog niet is opgelost. Het volgende moge beschouwd worden als een bijdrage om iets nader te komen tot de oplossing van dit vraagstuk.

In aansluiting aan de meeningen vroeger reeds o. a. door HANTZSCH, BAMBERGER, CHATTAWAY en ORTON uitgesproken, heb ik er op gewezen [1]) dat men bij de substitutie in de benzolkern twee gevallen onderscheidt, te weten:

A. directe substitutie;

B. indirecte substitutie.

In het eerste geval treden de substituenten direct in de plaats van de waterstofatomen van de kern, in het tweede geval treden de substituenten eerst in de zijketen en gaan daarna door verspringing naar de kern over of, wat ook mogelijk is, er heeft eerst additie plaats waarbij chinoide lichamen ontstaan, waarna onder uittreding van HX of H_2O de substitutie-producten gevormd worden [2]). Dit laatste vindt plaats wanneer in de benzolkern de groepen OH, NH_2 of CH_3 aanwezig zijn.

Op enkele punten van verschil tusschen directe en indirecte substitutie is reeds de aandacht gevestigd. Zoo ziet men bijv. bij de indirecte substitutie het volgende optreden:

1°. gemakkelijk invoeren van groepen in de kern;

2°. ontstaan van ortho- en para-derivaten;

3°. vervanging van sommige groepen door andere volgens een bepaalde volgorde, terwijl ook sommige groepen gemakkelijk uit de kern worden geëlimineerd d. w. z. door waterstof worden vervangen.

Daarentegen heeft bij de directe substitutie de vervanging van de waterstofatomen in de kern moeilijker plaats, terwijl dikwijls hoofdzakelijk metaderivaten ontstaan (naast een weinig o. en p. derivaten). Vervanging van groepen door andere of eliminatie uit de kern treedt hier niet op.

Ad. 1. Omtrent de meerdere of mindere gemakkelijkheid waarmee de substitutie in de benzolkern optreedt is nog weinig bekend; alleen weten wij, dat de substitutie in phenol, aniline en toluol gemakkelijker plaats vindt dan in benzol, broombenzol, nitrobenzol enz. Verder zien wij, dat bij de indirecte substitutie het verschijnsel der

---

1) Rec. **21** 282. Zie ook LOBRY DE BRUYN Rec. **23** 47.

2) Rec. **21** 282, noot 8. ZINCKE, Ann. d. Chem. **320** 150.

substitutie gewijzigd wordt door vervangen van waterstofatomen in de zijketen (OH, NH_2 of CH_3) door andere groepen, en door invoeren van groepen in de kern.

Bekend is bijv. dat aniline en methylaniline gemakkelijk drie atomen chloor of broom en drie groepen nitro opnemen, daarentegen kunnen in aceetanilide en benzanilide slechts twee atomen chloor, broom of twee NO_2 groepen worden ingevoerd. Sym. dinitrophenol geeft pentanitrophenol; sym. dinitroanisol geeft slechts tetranitroanisol. Is reeds een halogeenatoom in aceetanilide op de paraplaats aanwezig, dan wordt een volgend halogeenatoom moeilijker ingevoerd [1]).

Sym. dibroomtoluol wordt gemakkelijker genitreerd dan toluol, en geeft trinitrodibroomtoluol, sym. broomnitrotoluol geeft twee isomere trinitrobroomtoluolen, terwijl het mij niet gelukte het sym. dinitrotoluol verder te nitreeren. Het schijnt dus, dat in het laatste geval de nitrogroepen op de m. plaats ten opzichte van de CH_3-groep de verdere invoering van NO_2-groepen verhinderen.

Ad. 2. Het optreden van o. en p. derivaten kan ook zoowel door invoeren van groepen in de zijketen als in de kern verandering ondergaan.

Bekend is dat aniline door nitratie met salpeterzuur hoofdzakelijk o. en p. nitraniline geeft, daarentegen wordt in sterk zwavelzure oplossing hoofdzakelijk m. nitraniline gevormd. MORLEY [2]) zegt hiervan: „It remains to explain why the quantity of sulphuric acid can exert any influence on the result. I imagine that when but little sulphuric acid is present, we have in the liquid not only molecules of the sulphate of the base, but also free base and that when nitric acid is added some of it attacks the base and some the sulphate, hence we get a mixed product; but by increasing the amount of sulphuric acid we can diminish the relative number of molecules of the free base until there are practically none left, and then we get a pure metaderivative."

Bij de aniline hebben we dus een indirecte substitutie, bij 't anilinesulfaat een directe vervanging der waterstofatomen door de NO_2-groep. Dat in dit laatste geval uitsluitend metaderivaten moeten optreden, zooals MORLEY meent, is niet noodzakelijk (men vergelijke de onderzoekingen van HOLLEMAN over de nitratie van nitrobenzol en benzoëzuur) ook hebben NÖLTING en COLLIN [3]) aangetoond, dat altijd paranitraniline ontstaat zelfs wanneer men 50 maal zooveel H_2SO_4 als HNO_3 gebruikt.

---

1) Rec. **21**, 372.

2) Journ. Chem. Soc. **51**, 582. Cf. FLÜRSCHHEIM, Journ. f. prakt. Chem. (2) **66**, 327.

3) Ber. 17, 261.

Benzylchloride en benzylbromide geven bij nitratie o. en p-derivaten, daarentegen geeft phenylnitromethaan bij nitratie een m. nitroprodukt [1]). Bij nitratie van den ethylether van tribroomphenol [2]) of van het acetylderivaat van tribroomaniline [3]) wordt een nitrogroep op de metaplaats ingevoerd; daarentegen worden in tribroomphenol, tribroomaniline en tribroommethylaniline door behandeling met salpeterzuur de broomatomen door NO_2 vervangen [4]).

Hier maakt dus de acetylgroep in het tribroom-aceetanilide met de drie broomatomen in de kern, dat het waterstofatoom van de NH-groep niet wordt aangetast, waardoor nu directe vervanging van waterstofatomen in de kern optreedt.

Ad. 3. Bij de indirecte substitutie treedt gemakkelijk vervanging van groepen door andere op. Een aantal gevallen zijn reeds vroeger door mij aangehaald [5]). Zien wij nu, dat dit bij een reactie gemakkelijk plaats vindt, dan mogen we daaruit afleiden, dat men hier met een indirecte substitutie te doen heeft. Zoo is bijv. bekend, dat bij de synthese van REIMER en TIEMANN door inwerking van chloroform op p. oxybenzoëzuur de COOH groep door COH kan worden vervangen. Wij mogen dus vermoeden, dat wij ook in dit geval met een indirecte substitutie te doen hebben, die aldus verloopt:



$$COOHC_6H_4ONa \rightarrow COOHC_6H_4OCHCl_2 \rightarrow Cl_2HCC_6H_4ON \rightarrow COHC_6H_4OH.$$

Immers wanneer CH_3I op phenolnatrium inwerkt, ontstaat $C_6H_5OCH_3$; het is derhalve waarschijnlijk, dat ook door inwerking van CH_2Cl_2, $CHCl_3$ of CCl_4 op phenolnatrium eerst ontstaan $C_6H_5OCH_2Cl$, $C_6H_5OCHCl_2$ en $C_6H_5OCCl_3$ waarna verspringing naar de paraplaats volgt en vervanging der Cl atomen door OH, waardoor de groepen CH_2OH, COH en COOH ontstaan [6]). Wel is waar is het nog niet gelukt in het $C_6H_5OCH_3$ de CH_3 groep naar de paraplaats te doen verspringen, (zooals bijv. bij de methylaniline [7])) daar bij verhitting van anisol ontstaan phenol en C_2H_4 (of misschien ook p. cresol ontstaan is, schijnt niet onderzocht te zijn) maar voor lichamen met meer OH groepen (resorcine en phloroglucine) gelukt het wel na intrede der CH_3 groepen in de zijketen deze naar de kern te doen

1) HOLLEMAN. Rec. **14**. 123.

2) Ber. **18**. 1175. Ann. **149**. 152.

3) ORTON Journ. Chem. Soc. **81**. 500.

4) ARMSTRONG Journ. Chem. Soc. **30**. 448. ORTON, l. c. **81**. **490**. ROBERTSON. l. c. **81**. 1475 Rec. **21**. 284.

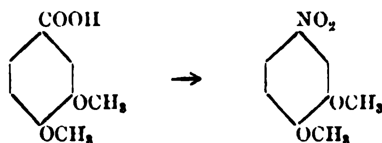
5) Rec. **21**. 283. 336 Zie ook LING. Journ. Chem. Soc. **61**. 558 ROBERTSON idem **81**. 1475,

6) Ber. **9** 1268. **10**. 2185. **13**. 435, **27**. 2411.

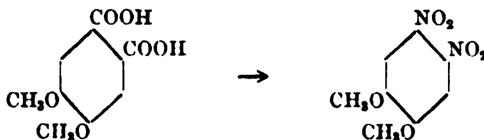
7) HOFMANN Ber. **4**. 742. **5**. 704 **7**. 526.

overgaan. [1]) Door inwerking van formaldehyd op phenolsulfonzuur gelukt het de groep SO_3H door CH_2OH te vervangen [2]); ook hier hebben wij waarschijnlijk met een indirecte substitutie te doen. Ook het invoeren van de groep $COCH_3$ in phenol [3]) gebeurt waarschijnlijk aldus: $C_6H_5OCOCH_3 \rightarrow CH^3COC_6H_4OH$ analoog aan de omzetting $C_6H_5N(COCH_3) \rightarrow CH_3COC_6H_4NHCOCH_3$ (CHATTAWAY).

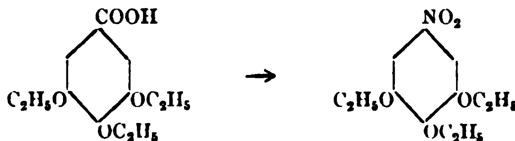
Ik wil er nog op wijzen, dat ook in sommige gevallen, wanneer een of meerdere OCH_3-groepen aanwezig zijn, een COOH-groep door Br of NO_2 kan worden vervangen. Zoo constateerde BALBIANO [4]), dat dibroom-anijszuur door behandeling met broom overgaat in triboom-anisol en broomanil, LORING JACKSON [5]) verkreeg door nitratie van anijszuur trinitro-anisol, TIEMANN en MATSMOTO [6]) verkregen door nitratie van veratrumzuur het nitro-veratrol



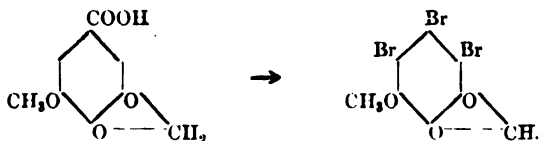
ROSSIN [7]) zag uit metahemipinzuur en salpeterzuur het dinitroveratrol zich vormen.



Uit de triëthylether van pyrogalluszuur ontstaat 5-nitropyrogallo-triëthylëther [8])



terwijl myristicinzuur met broom geeft tribroompyrogallomethylen-methylether [9])



[1]) HERZIG en ZEISEL Monatsh. f. Chem. **9**. 217. 882 **10** 144. 735. **14**. 376 etc.
[2]) GOLDSCHMIDT, Centr. Bl. 1900. I. 1015.
[3]) Ber. **14**. 1576. **27** 1983.
[4]) Gazz. Ital. **14**. 235.
[5]) Amer. Chem. Journ. **29**. 89.
[6]) Ber. **9**. 937.
[7]) Monatsh. für Chem. **12**. 491.
[8]) SCHIFFER, Ber. **25**, 723. WILL Ber. **21**. 612.
[9]) SEMMLER, Ber. **24**. 3820. ROSER Ann. **254**. 348.

In al deze gevallen worden de COOH-groepen door Br of NO_2 vervangen. Daar hierbij niet zooals bij lichamen met OH- of NH_2-groepen eerst een H-atoom door een halogeen-atoom of een nitrogroep kan worden vervangen, is het niet onwaarschijnlijk, dat hier eerst broom of HNO_3 geaddeerd wordt [1]).

Ook de eliminatie van groepen uit de kern (vervanging door waterstofatomen) treedt gemakkelijk op bij stoffen met OH-, NH_2- en CH_3-groepen. Zoo is bijv. bekend, dat o. en p. oxybenzoëzuur door verhitting CO_2 verliezen, terwijl m. oxybenzoëzuur bestendig is.

Phloroglucinecarbonzuur geeft door verhitting gemakkelijk CO_2 af, de afsplitsing gaat des te gemakkelijker naarmate meer OH-groepen aanwezig zijn [2]); nitroresorcinedisulfonzuur geeft door koking met water nitroresorcine onder afsplitsing der SO_3H-groepen [3]); chloor en broom worden gemakkelijk geëlimineerd uit tribroomphloroglucine [4]), trichloororcine [5]), dibroomethylorcine [6]) en halogeenphenolen [7]). SCHLIEPER [8]) toonde aan, dat de halogeensubstitutieprodukten van m. nitrophenol en m. nitroanisol door reductie gemakkelijk de halogeenatomen verliezen; hier werken NH_2 en OH of OCH_3 samen. Eliminatie van groepen onder invloed van NH_2-groepen is ook bekend. Zoo geven broomdinitrobenzol [9]) 1.2.4 en dinitrobenzoëzuur [10]) door reductie m. phenyleendiamine, nitroveratrumzuur geeft bij reductie amidoveratrol [11]), amidoxylylzuur geeft v. xylidin, [12]) 2.4.6, tribroom 1.3, dinitrobenzol geeft bij reductie met tin en azijnzuur tribroomdiamidobenzol, door sterke reductie met tin en zoutzuur echter metaphenyleendiamine [13]). Hieruit blijkt, dat de NH_2-groepen de eliminatie bevorderen en niet de NO_2-groepen. Het 2.5.6 tribroom- en 2.4.5.6 tetrabroomdinitrobenzol geven na reductie 5-broom-1.3 diamidobenzol, dus de broomatomen op de ortho- en paraplaats ten opzichte van de NH_2-groepen worden geëlimineerd, niet die op de metaplaats [14]). Door reductie van 3.5 dibroom-

---

1) Zie ZINCKE Ann. 320. 150. ARMSTRONG Proc. Chem. Soc. **15**. 176. **17**. 246.
2) CAZANEUVE, Ch. Centr. 1896, **1**, 494.
3) Ber. **37**, 725. Chem. Zeit. 1903, p. 1064.
4) BENEDIKT, Monatsch. f. Chem. **4**, 604.
5) STENHOUSE, Ann. **163**, 175.
6) HERZIG, Monatsch. **18**, 708, **9**. 316.
7) KLAGES, Journ. f. prakt. chem. (2) **61**, 329.
8) Ber. **25**, 552, **26**, 2465.
9) ZINCKE en SINTENIS, Ber. **5**, 792.
10) WURSTER, Ber. 7, 214.
11) HEINISCH, Monatsch. f. Chem. **15**, 229.
12) NOYES, Am. Chem. Journ. **20**, 791, **21**, 1.
13) LORING JACKSON, Amer. Chem. Journ. **18**, 466.
14) Amer. Chem. Journ. **18**, 2170, 486.

2.4.6 trinitrotoluol onstaat triamidotoluol [1]). 2.4 dibroom 3.5 dinitrotoluol geeft sym. tolyleendiamine [2]). VAUBEL [3]) toonde aan, dat bij reductie der dinitrobenzoëzuren de COOH-groep altijd geëlimineerd wordt als twee amidogroepen ontstaan, die in diortho of orthoparastand ten opzichte van de COOH-groep staan. Alle groepen worden echter niet even gemakkelijk verwijderd; terwijl uit broomdinitrobenzol 1.2.4 het broomatoom bij reductie wordt geëlimineerd geeft chloordinitrobenzol 1.2.4 bij reductie het chloordiamidotoluol [4]). Nu weten we, dat chloor in staat is COOH, SO_3H, I en ook Br te vervangen, het wordt dus door waterstof moeilijker geëlimineerd dan broom. Verder wil ik er nog op wijzen, dat parabroomaniline door verhitting tot het kookpunt overgaat in aniline en dibroomaniline en verder tribroomaniline; hier wordt dus een broomatoom uit de eene kern geëlimineerd en in de andere kern ingevoerd [5]). Door onlangs genomen proeven gelukte het mij aan te toonen, dat jooddinitrobenzol 1.2.4 en dinitrobenzolsulfonzuur 2.4.1 door reductie met tin en zoutzuur m. phenyleendiamine geven.

Op dezelfde wijze behandeld gaf tribroom m. toluidine het m. toluidine terug (invloed van NH_2- en CH_3-groep), terwijl 3.5-dinitro 2.4.6-tribroomtoluol het sym. tolyleendiamine gaf. Het dibroomdinitrotoluol, sp. 157°, verkregen door nitratie van 3.5-dibroomtoluol werd door reductie overgevoerd in 2.4 diaminotoluol sp. 99° (hierdoor werd bewezen, dat de constitutie van het gereduceerde lichaam was 3.5. dibroom-2.4-dinitrotoluol).

Uit de aangehaalde proeven blijkt dus dat de groepen COOH, SO_3H, I en Br. gemakkelijk uit de benzolkern geëlimineerd worden als zich twee NH_2-groepen in diorthostand of in orthoparastand bevinden ten opzichte van deze groepen.

Ook bij lichamen met meerdere CH_3 groepen ziet men gemakkelijk het in- en uittreden van sommige groepen optreden. HOOGEWERFF en VAN DORP [6]) zeggen: „Les acides contenant deux groupes CH_3 en ortho sont au contraire facilement décomposés par l'acide sulfurique avec formation d'hydrocarbures et dégagement de CO_2. Ceci est le cas pour l'acide mésitylènecarbonique, durènecarbonique, et isodurènecarbonique; conformément à ces observations nous trouvâmes que l'acide mésitylènesulfonique est instable et donne du mésitylène

1) PALMER, Ber. **29**, 1346.
2) DAVIS, Transact. Chem. Soc. **81**. 873.
3) Journ. prakt. Chem. (2) **53**, 549.
4) BEILSTEIN en KURBATOW, Ann. d. Chem. **197**, 76, SCHLIEPER, Ber. **26**, 2465.
5) FITTIG, Ber. **8**, 361.
6) Rec. **22**. 359.

en le traitant avec des acides, p. ex. avec de l'acide acétique bouillant à 50 p. 100, tansdis qu'on obtient des acides stables sous ces conditions par l'action de l'acide sulfurique sur le toluène o. p. et m. et pseudocumène." En verder: „l'acide sulfonique du durène symmétrique est de même instable, l'acide sulfurique le décompose pour la plus grande partie avec formation de durène." Een aantal gevallen waar een halogeenatoom gemakkelijk tusschen twee alkylgroepen wordt verwijderd zijn, geconstateerd door KLAGES [1]), terwijl ook bekend is, dat de $COCH_3$ groep gemakkelijk wordt [2]) ingevoerd maar tevens ook gemakkelijk weer geëlimineerd [3]). Dat de groep SO_3H gemakkelijk tusschen twee CH_3 groepen wordt ingevoerd en tevens gemakkelijk weer weggenomen kan worden is reeds lang bekend; in de techniek wordt hiervan gebruik gemaakt om het m. xylol van de beide andere xylolen te scheiden. Durolsulfonzuur valt uiteen in durol en zwavelzuur [4]), dibroomisodurol geeft twee broom-atomen en een CH_3-groep af, waardoor mesityleen ontstaat [5]) terwijl ook de tusschen twee CH_3 groepen gelegen groep COC_6H_5 gemakkelijk uit de kern wordt verwijderd [6]). Verder kunnen ook CH_3 groepen ingevoerd worden [7]) en weer geëlimineerd worden waarbij volgens KLAGES „von drei am Kern befindlichen benachbarten Alkylen die mittelständige Alkylgruppe leichter abspaltbar ist als die beiden äusseren" [8]). Het overdragen van CH_3-groepen door middel van zwavelzuur en aluminiumchloride is ook reeds lang bekend; durol geeft penta- en hexamethylbenzol (JACOBSEN, FRIEDEL), broomdurol geeft met zwavelzuur durol en dibroomdurol [9]). Dit laatste is volkomen analoog aan hetgeen wij voor p. broomaniline hebben opgemerkt. Wij mogen dan ook verwachten, dat niet alleen Br- en CH_3-groepen, kunnen worden overgedragen, maar dat ook andere groepen hiervoor geschikt zullen zijn en dat dit proces des te gemakkelijker zal verloopen naarmate meer OH, NH_2- of CH_3-groepen in de kern op de plaatsen 1, 3 en 5 aanwezig zijn.

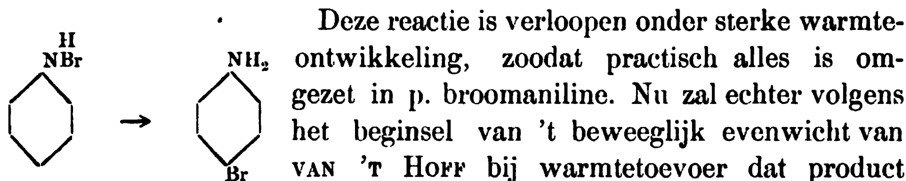
Ik wil er nog even op wijzen, dat soms de groepen COOH, SO_3H en NO_2 het verwijderen van Br of COOH uit de kern bevorderen. Zoo is bijv. bekend, dat bij het 2.4.6 trinitrobenzoezuur de COOH-groep gemakkelijk CO_2 afgeeft; ook heeft LORING JACKSON aangetoond,

1) Journ. prakt Chem. (2) **61**. 307.
2) VICTOR MEYER Ber. **29**. 2565. Auwers Ber. **32**. 3446. 3475.
3) KLAGES Ber. **32**. 1549.
4) JACOBSON Ber. **19**. 1210.
5) KLAGES Journ. f. prakt. Chem. (2) **61**. 327.
6) WEILER Ber. **32**. 1908.
7) ANSCHÜTZ Ber. **18**. 687. Ann. **235**. 177.
8) Journ. f. prakt. Chem. (2) **61**. 328.
9) Ber. **25**. 1526.

dat in een aantal gevallen broomatomen, staande tusschen twee nitrogroepen, bij gebruik van $NaOC_2H_5$ of natrium-malonester door waterstof kunnen worden vervangen. HERZIG [1]) vond, dat broom gemakkelijk wordt afgesplitst uit oxycarbonzuren, HÜBNER [2]) toonde aan dat broomnitrobenzoëzuur 2. 3. 1. door reductie geeft m. amidobenzoëzuur, terwijl KAHN [3]) heeft bewezen, dat de groep COOH tusschen de groepen NO_2 of COOH en OH of NH_2 gemakkelijk wordt verwijderd. Ook is uit de proeven van VAUBEL [4]) gebleken, dat bij reductie van nitro- en dinitrophtaalzuren, die groep COOH wordt geëlimineerd, welke na de reductie een COOH-groep in ortho- of parastand zou krijgen. Toch is hier de werking van COOH en NO_2 niet dezelfde als die van OH-, NH_2- of CH_3-groep. Immers phloroglucine neemt bij behandeling met natriumbicarbonaat gemakkelijk carboxylgroepen op; door behandeling met halogenen ontstaan halogeenderivaten; omgekeerd verliezen de aldus gevormde lichamen gemakkelijk hun COOH-groep of halogeen-atomen. Dit is bij het trinitrobenzoëzuur en halogeenitrolichamen niet het geval, daar ziet men wel het verwijderen van COOH en halogeen-atomen, maar omgekeerd hier halogenen of COOH-groepen in tevoeren tusschen NO_2- of COOH-groepen is niet mogelijk.

Ook in andere gevallen oefenen de groepen OH, NH_2 en CH_3 een werking uit tegengesteld aan die der groepen en atomen NO_2, COOH, SO_3H, Cl en Br. Zooals bekend is, bevorderen deze laatste de beweeglijkheid van de halogeen-atomen in de benzolkern, wanneer ze zich in o- of p-stand ten opzichte van dit halogeenatoom bevinden. Daarentegen vermindert deze beweeglijkheid door de aanwezigheid van OH, NH_2 of CH_3 [5]).

Reeds vroeger heb ik er de aandacht op gevestigd, dat het gemakkelijk in- en uittreden van groepen in lichamen met OH, NH_2 of CH_3 waarschijnlijk berust op een reversibele reactie [6]). Nemen we als voorbeeld de omzetting van p. broomaniline in aniline en dibroomaniline Het parabroomaniline is aldus ontstaan:



Deze reactie is verloopen onder sterke warmteontwikkeling, zoodat practisch alles is omgezet in p. broomaniline. Nu zal echter volgens het beginsel van 't beweeglijk evenwicht van VAN 'T HOFF bij warmtetoevoer dat product

[1]) Akad. der Wiss. Wien. Bd. **107**.
[2]) Ann. d. Chem. **149**. 135.
[3]) Ber. **35**. 3864. FREYSS. Chem. Centr. Bl. 1901 1739, MELDOLA. Proc. Chem. Soc. **17**. 131.
[4]) Journ. Prakt. Chem. (2) **53**. 549.
[5]) Rec. **21**. 330. 414.
[6]) Rec. **21**. 337.

gevormd worden, hetwelk onder warmteabsorptie ontstaat, dus bij verhooging van temperatuur zal een gedeelte van het broom uit het parabroomaniline naar de zijketen teruggaan, en dit laatste lichaam zal door inwerking op nog onveranderd parabroomaniline het dibroom en tribroomaniline geven [1].

NH_2 / Br → N HBr

Bij aanwezigheid van reductiemiddelen bijv. HI heeft reductie plaats (immers $C_6 H_5 NCl\,CO\,CH_3 + 2\,HI = C_6 H_5 NH\,CO\,CH_3 + HCl + I_2$) en kan het proces doorgaan totdat al het broom uit de broomaniline geëlimineerd is. Op dezelfde wijze kunnen uit lichamen met meerdere OH- of CH_3-groepen andere groepen bijv. door verhitting met HI worden verwijderd.

Vatten we dit alles in 't kort samen dan komen we tot den volgenden regel:

Wanneer in de benzolkern één, twee of drie groepen OH, NH_2 of CH_3 (of alle mogelijke variaties twee aan twee of drie aan drie van deze groepen [2]) op de plaatsen 1, 3 en 5 aanwezig zijn, dan zal men onder geschikte omstandigheden in staat zijn, groepen CH_3, CH_2OH (CH_2Cl), COH ($CHCl_2$), COOH (CCl_3), $COCH_3$, COC_6H_5, SO_3H, I, Br. Cl, NO_2 (NO, NN $C_6 H_5$) etc. in de kern in te voeren, en wel des te gemakkelijker naarmate meer groepen OH, NH_2 of CH_3 aanwezig zijn. Omgekeerd kunnen onder bepaalde omstandigheden bovengenoemde groepen worden verwijderd, waarbij ook weer het aantal de eliminatie begunstigende groepen invloed heeft op de gemakkelijkheid der eliminatie.

Ter uitbreiding van onze kennis omtrent het substitutieprobleem in de benzolkern dient de weg door HOLLEMAN voor de directe substitutie aangegeven en met succes bewandeld, verder gevolgd, terwijl voor de indirecte substitutie nog dient onderzocht te worden

1°. het energieverschil tusschen lichamen met groepen in de zijketen

[1]) Cf. CHATTAWAY en ORTON Journ. Chem. Soc. 1901. 823.

[2]) Deze gevallen zijn dus:

1	1	3	1	3	5
OH	OH	OH	OH	OH	OH
NH_2	OH	NH_2	OH	OH	NH_2
CH_3	OH	CH_3	OH	OH	CH_3
	NH_2	NH_2	OH	NH_2	NH_2
	NH_2	CH_3	OH	NH_2	CH_3
	CH_3	CH_3	OH	CH_3	CH_3
			NH_2	NH_2	NH_2
			NH_2	NH_2	CH_3
			CH_3	CH_3	CH_3

of in de kern, dus de warmte-ontwikkeling die optreedt bij de verspringing van een groep van de zijketen naar de kern,

2°. de snelheid waarmee de verspringing plaats vindt en hoe deze wordt veranderd door invloed van verschillende groepen op verschillende plaatsen,

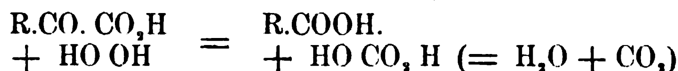
3°. onder welke omstandigheden vervanging van bepaalde groepen door andere plaats vindt.

Later hoop ik in de gelegenheid te zijn hierover eenige proeven te nemen.

Amsterdam, Maart 1904.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan: „*Over de inwerking van waterstofsuperoxyde op diketonen* 1,2 *en op α-ketonzuren.*"

Sommige aromatische zuren laten zich daardoor verkrijgen, dat men eerst door middel van de reactie van FRIEDEL en CRAFTS de acetylgroep invoert en deze vervolgens tot de carboxylgroep oxydeert. Deze oxydatie verloopt echter in vele gevallen niet volledig; men verkrijgt betrekkelijk gemakkelijk uit de groep $CO.CH_3$ de groep $CO.CO_2H$, maar de verdere omzetting van deze in de carboxylgroep gaat menigmaal met groot verlies gepaard. Ook de methode van HOOGEWERFF en VAN DORP, bestaande in het verwarmen van het α-ketonzuur met geconcentreerd zwavelzuur geeft geen theoretische opbrengst. Ik beproefde of wellicht door waterstofperoxyde deze omzetting quantitatief, volgens de vergelijking,

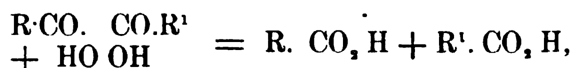


$$\begin{array}{l} R.CO.CO_2H \\ +\ HO\,OH \end{array} = \begin{array}{l} R.COOH. \\ +\ HO\,CO_2\,H\ (= H_2O + CO_2) \end{array}$$

zou te bereiken zijn.

Dit was inderdaad het geval. Pyrodruivenzuur, benzoylmierenzuur thiënylglyoxylzuur, in waterige oplossing verwarmd met de berekende hoeveelheid 30 °/₀ waterstofsuperoxyde van MERCK splitsten terstond CO_2 af en gaven vrij wel quantitatieve opbrengsten aan azijnzuur benzoëzuur en thiopheenzuur. Van den heer EYKMAN alhier ontving ik kleine hoeveelheden van vier aromatische α-ketonzuren, die hij in onderzoek heeft en waarover ik dus geene verdere mededeeling mag doen, dan dat zij eveneens, in waterige of azijnzure oplossing met kleine overmaat van H_2O_2 verwarmd, kooldioxyde afsplitsen en blijkens titratie van het uit hen verkregen zuur, hunne groep $CO.CO_2H$ in CO_2H was overgegaan.

Dit resultaat deed vermoeden, dat ook α-diketonen door H_2O_2 volledig zouden te splitsen zijn onder additie;



$$\begin{matrix} R \cdot CO. \; CO.R^1 \\ + \; HO \; OH \end{matrix} = R. \; CO_2H + R^1.CO_2H,$$

Eenige van zulke diketonen, nl. benzil, kamferchinon en phenanthreenchinon werden in ijsazyn opgelost en gedurende eenige dagen met een kleine overmaat aan H_2O_2 (in 30 %-ige oplossing toegevoegd), verwarmd. De verwachte reactie trad vrijwel quantitatief op; opvallend was, dat kamferchinon hierbij niet direct kamferzuur, maar eerst het anhydride gaf, dat door koken met verdunde loog in kamferzuur werd overgevoerd.

De Heeren J. HUISINGA en J. W. BEEKMAN hebben de proeven uitgevoerd.

Groningen, Maart 1904. *Lab. der Univ.*

Physiologie. — De Heer W. EINTHOVEN biedt een mededeeling aan uit het physiologisch laboratorium te Leiden, getiteld: *„Over eenige toepassingen van den snaargalvanometer"*.

In een vorig opstel [1]) werd medegedeeld en door eenige photogrammen toegelicht, hoe groot de gevoeligheid van den snaargalvanometer is en in welken tijd de uitslagen van den kwartsdraad worden volbracht. Wij gaven op, dat bij zwakke spanning der snaar een stroom van 10^{-12} Amp. nog kon worden waargenomen, en dat bij sterkere spanning, zóó dat de snaarbeweging nog juist aperiodisch is en de gevoeligheid gereduceerd wordt tot 1 mM. uitwijking voor 2×10^{-8} Amp., een uitslag van 20 mM. ongeveer 0.009 sec. vereischt.

Deze getallen mogen voldoende gegevens bieden, om in theorie het instrument te beoordeelen, en een denkbeeld te geven van zijn praktische bruikbaarheid, toch kan deze laatste eerst door de toepassingen zelve volledig en overtuigend blijken.

In de onderstaande regels wenschen wij eenige dezer toepassingen te vermelden.

Wanneer het geldt, zeer zwakke stroomen te meten, schijnt geen andere galvanometer het door ons bedoelde instrument te evenaren. Het behoeft geen betoog, dat er theoretisch geen grens is aan de gevoeligheid van een willekeurigen galvanometer voor een constanten stroom. Men kan de schommelperiode der magneten evenals den schaalafstand onbeperkt vergrooten en aldus theoretisch iedere gevoeligheid verkrijgen, die men wenscht. Doch de bezwaren van

---

[1]) Kon. Akad. v. Wetensch, Amsterd. Afdeeling Wis- en Natuurk. Verslag van 27 Juni 1903, bl. 122.

praktischen aard stellen spoedig een grens. Men heeft onder meer met de inconstantie van het nulpunt te kampen, die door tal van invloeden wordt veroorzaakt en des te meer moeilijkheden oplevert, al naar mate de duur der schommelperiode grooter wordt.

Dit zal wel de oorzaak zijn, waarom men bij het meten van zeer zwakke stroomen, bijv. bij het onderzoek van groote isolatieweerstanden en van de ioniseerende werking van radioactieve stoffen, boven een galvanometer een electrometer verkiest.

In het beroemde onderzoek van den Heer en Mevrouw CURIE [1]), dat tot de ontdekking van het radium heeft gevoerd, werd de radioactiviteit van verschillende stoffen beoordeeld naar hun vermogen, om de lucht geleidend te maken. En het geleidingsvermogen der lucht werd gemeten met behulp van een electrometer. Deze moest door een stroom worden geladen, welke men door een geleidende luchtlaag heenvoerde, terwijl de snelheid, waarmede de electrometer geladen werd, de maat voor de stroomsterkte opleverde.

Blijkbaar was het niet zoo eenvoudig, om op deze wijze de stroomsterkten te leeren kennen; daarom verkozen de Heer en Mevrouw CURIE de toepassing van een compensatie-methode met behulp van een staaf piëzo-electrisch kwarts. De lading, die de electrometer ontving door de laag geleidende lucht werd gecompenseerd door een tegengestelde lading, die van de kwartsstaaf werd toegevoerd. Dit werd bereikt, door aan deze laatste een steeds toenemende trekking uit te oefenen, en wel door voortdurend meer gewichten te leggen op een schaal, die onder aan de kwartsstaaf was bevestigd. Zoodoende moest het spiegelbeeld van den electrometer op nul worden gehouden, terwijl dan de toeneming der trekking in den tijd de maat voor de stroomsterkte, d. i. in dit geval tevens de maat voor het geleidingsvermogen der lucht opleverde.

Veel gemakkelijker kunnen deze metingen met den snaargalvanometer worden uitgevoerd.

Ik verbond het instrument met twee messingplaten A_1 en A_2, zie fig. 1. De beide platen, die rond waren en een diameter van ongeveer 25 cM. hadden, werden bij een onderlingen afstand van ongeveer 2 cM. geïsoleerd opgesteld, terwijl in de geleiding van den galvanometer G naar de platen de laboratoriumbatterij van ongeveer 60 Volt en een weerstand van 1 Megohm werden ingeschakeld. De gevoeligheid van den galvanometer werd geregeld op 1 mM. uitslag voor 2×10^{-11} Amp., waarbij de duur van een uitslag ongeveer 5 tot 7

[1]) Zie o.a. Mme SKLODOWSKA CURIE, Recherches sur les substances radioactives. Annales de Chimie et de Physique 7, T. 30, p. 99. 1903.

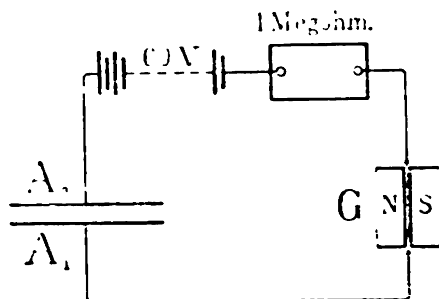


Fig. 1.

sec. in beslag nam. Nu werd een ronde plaat, die over een diameter van ongeveer 20 cM. met poedervormig Uraniumtrioxyde (waterhoudend) was belegd, tusschen A_1 en A_2 geschoven en op A_1 gelegd. De galvanometer vertoonde hierbij een uitwijking van 2,5 mM. Zoodra het uraniumpraeparaat werd verwijderd, wees de galvanometer weder nauwkeurig zijn zelfde nulpunt aan.

Herhaaldelijk werd op deze wijze het uraniumpraeparaat tusschen de condensatorplaten gebracht en weder weggenomen en telkens vertoonde de galvanometer dezelfde uitwijking van precies 2.5 mM. Iedere meting werd in 5 tot 7 seconden verricht, en daar, — zooals boven bewezen werd, — een afwijking van 0.1 mM. nog merkbaar is, mag de nauwkeurigheid der waarneming op 4 pCt. worden gesteld.

De gemeten stroomsterkte bedroeg 5×10^{-11} Amp., welke waarde van dezelfde orde is als de door Mevrouw CURIE berekende stroomsterkten voor andere uraniumverbindingen, die onder soortgelijke omstandigheden met behulp van den piëzo-electrometer waren onderzocht.

Met een enkel woord vermelden wij nog een paar proeven met eenige milligrammen van een radiumzout. Werd het radium tusschen de condensatorplaten gebracht, dan bleek een spanning van 2 Volt voldoende, om het snaarbeeld eenige centimeters te doen uitwijken. Bij een spanning van 40 Volt in de keten kon men met hetzelfde gevolg het radiumpraeparaat op 1 Meter afstand van de platen houden. Iedere bepaalde afstand van het radium tot de platen correspondeerde met een bepaalde aanwijzing van den galvanometer, en het kostte uit den aard der zaak geen moeite, om door het naderbij brengen van het radium het snaarbeeld van de schaal af te drijven. Opvallend is bij al deze proeven, dat wanneer het uranium- of het radiumpraeparaat onbeweeglijk worden gehouden, ook de uitslag van den galvanometer geen schommelingen vertoont.

Bovenstaande waarnemingen mogen tevens ten bewijze strekken,

hoe gemakkelijk het is, om met den snaargalvanometer een isolatieweerstand te meten. De proef met het uraniumtrioxyde toonde aan, dat de weerstand der luchtlaag tusschen de beide condensatorplaten

$$\frac{60 \text{ Volt}}{5 \times 10^{-11} \text{ Amp.}} = 1.2 \times 10^{12} \text{ Ohm}$$ of ruim een millioen Megohm

bedroeg. Door een blijvenden galvanometeruitslag kan met de laboratoriumbatterij van 60 Volt een isolatieweerstand van 6×10^{13} Ohm worden aangetoond.

Ten slotte vermelden wij hier nog een toepassing van den snaargalvanometer voor het meten van zeer zwakke stroomen, met name die, welke door de dampkringselectriciteit worden veroorzaakt. Een spiritusiamp wordt aan een langen stok in de buitenlucht omhoog gehouden. Een geïsoleerde geleiddraad verbindt de vlam met het eene uiteinde der snaar, terwijl het andere met de aarde in verbinding wordt gebracht. Onder deze omstandigheden ziet men een blijvende uitwijking van den galvanometer, die vermindert en verdwijnt, zoodra de stok lager gehouden en naar binnen gebracht wordt, maar weer te voorschijn komt, zoodra men den stok weer naar buiten en omhoog houdt.

De uitslag van den galvanometer was bij deze proeven meestal eenigszins schommelend, hetgeen veroorzaakt werd door den wind, die de spiritusvlam nu eens wat beter, dan weer wat minder goed met het uiteinde van den geleiddraad in contact bracht.

Behalve voor het meten van zeer zwakke stroomen is de snaargalvanometer praktisch goed bruikbaar, om kleine hoeveelheden electriciteit aan te toonen en vooral om snelle wisselingen van geringe electrische spanning of van zwakken electrischen stroom nauwkeurig te leeren kennen. Als het snelst aanwijzend instrument voor zwakke stroomen zal het ongetwijfeld goede diensten kunnen bewijzen bij de transatlantische telegraphie.

De kleinste hoeveelheid electriciteit, die er mede kan worden aangetoond, kan gemakkelijk worden berekend. Men stelle zich voor, dat in de galvanometerketen een groote weerstand is ingeschakeld, zoodat de electromagnetische demping der snaarbeweging mag worden verwaarloosd, en dat nu plotseling een stroom van constante sterkte door de snaar wordt gezonden.

De beweging, die de snaar onder deze omstandigheden volbrengt, vindt men in de vroeger reeds gepubliceerde [1]) photogrammen nauwkeurig afgebeeld. Theoretisch moet de snaar, op het oogenblik,

---

[1]) Zie Zittingsverslag Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam. Dl. 12, blz. 122. 1903.

dat de stroom aanvangt, een electromagnetische kracht ondervinden, waardoor haar een versnelling wordt medegedeeld. En de versnelde beweging zal zoo lang duren, totdat bij een zekere verkregen snelheid de resultante van de electromagnetische kracht en de snaarspanning evenwicht maakt met den luchtweerstand.

Indien echter de snaar zwak genoeg gespannen is, is de duur dezer versnelde beweging zeer klein ten opzichte van den duur van den geheelen uitslag, zoodat de eerste verwaarloosd mag worden. Men mag dan spreken van een beginsnelheid der snaar en behoeft geen rekening meer te houden met haar massa. De beginsnelheid is evenredig aan de stroomsterkte en mag bij een snaarbeeld, dat bij de door ons toegepaste vergrooting wordt verkregen, voor een stroom van 10^{-9} Amp. op ongeveer 20 mM. per sec. worden gesteld. [1])

Een stroom van 10^{-9} Amp. behoeft dus slechts $\frac{1}{200}$ sec. aan te houden, om een uitslag van 0,1 mM. te veroorzaken, en daar, zooals de photogrammen bewijzen, een zoodanige uitslag nog zichtbaar is, kan dus een hoeveelheid electriciteit van 5×10^{-12} Ampèreseconden worden aangetoond. Deze hoeveelheid komt overeen met de lading van een condensator van 1 Microfarad bij den potentiaal van 5×10^{-6} Volt of de lading van een bol van 4,5 cM. straal bij den potentiaal van 1 Volt.

Daar, zooals reeds werd opgemerkt, de beginsnelheid evenredig is aan de stroomsterkte, zal bij het doorvloeien van een kleine hoeveelheid electriciteit de uitslag van den galvanometer geheel door die hoeveelheid zelve bepaald worden, onverschillig of een sterke stroom gedurende korten tijd of wel een zwakke stroom gedurende langeren tijd doorstroomt, indien slechts de duur der doorstrooming klein genoeg is.

De eigenschappen van den snaargalvanometer doen nog een tweede, zeer merkwaardig gevolg verwachten. Spant men de snaar sterker, dan zal de snelheid, waarmede een uitslag volbracht wordt, toenemen maar tegelijkertijd de grootte der uitwijking voor een bepaalde stroomsterkte afnemen. Zooals uit de photogrammen reeds gebleken is,

---

[1]) Bovenstaand bedrag van 20 mM. is slechts bij benadering juist. Ik hoop weldra in de gelegenheid te zijn, een uitvoeriger mededeeling te doen over de nauwkeurige beweging, die door de snaar in verschillende omstandigheden wordt volbracht. Daarbij zal de invloed van den luchtweerstand worden vergeleken met dien der electromagnetische demping. Het zou een onmiskenbaar voordeel zijn, als de snaar in een luchtdicht afgesloten ruimte kon worden gebracht, waardoor men in staat zou worden gesteld, haar willekeurig, nu eens in het luchtledige, dan weer bij verhoogden luchtdruk te laten uitslaan.

zal *bij niet te strak gespannen snaar* de verandering in de gevoeligheid juist omgekeerd evenredig zijn aan de verandering in de snelheid van uitslag, zoodat bij een meerdere of mindere snaarspanning toch de beginsnelheid voor een bepaalde stroomsterkte constant blijft. En hieruit laat zich de schijnbaar paradoxale stelling afleiden, dat onder de genoemde voorwaarde de uitslag voor een snel doorgevoerde, kleine hoeveelheid electriciteit bij iedere willekeurige snaarspanning dezelfde is.

De feiten zijn met bovenstaande beschouwing in volkomen overeenstemming, en voor dengene, die niet met den snaargalvanometer vertrouwd is, is het verrassend te zien, hoe ook bij een betrekkelijk veel strakker spannen der snaar, dus bij een sterke vermindering in de gevoeligheid voor constanten stroom, de gevoeligheid voor een snel doorgevoerde kleine hoeveelheid electriciteit nagenoeg onveranderd blijft.

En de praktische toepassing ligt voor de hand. Telkens wanneer men snelle wisselingen in electrische spanning moet aantoonen, zonder dat men daarbij gestoord mag worden door den invloed van langzaam zich ontwikkelende wijzigingen in de stroomsterkte, — een eisch, die zich bij electro-physiologische onderzoekingen herhaaldelijk voordoet, — moet de snaar relatief strak gespannen worden.

De boven beschreven gevoeligheid voor een kleine hoeveelheid snel doorgevoerde electriciteit maakt meer nog dan de gevoeligheid voor constanten stroom den snaargalvanometer geschikt om te worden gebruikt bij het onderzoek van een aantal verschijnselen, die men gewoon is met behulp van een electrometer waar te nemen.

Verbindt men het eene einde der snaar met de aarde, het andere met een geïsoleerd geleidend voorwerp, bijv. een weerstandsbank, dan zal een gewreven ebonieten staaf, die in de nabijheid van de weerstandsbank wordt gebracht, door influentie werkzaam zijn en het snaarbeeld gemakkelijk van de schaal afslaan.

Een enkele heengaande of een enkele teruggaande beweging der staaf heeft uit den aard der zaak steeds een dubbele snaarbeweging ten gevolge, daar de snaar telkens bij het in rust komen van de staaf, weer op haar nulpunt wordt teruggebracht. Staat men op eenige meters afstand van de weerstandsbank, dan zal het wrijven der ebonieten staaf met een zijden doek nog aanleiding geven tot uitslagen van den galvanometer en wel ziet men telkens bij iedere handbeweging een dubbele snaarbeweging voor den dag komen.

Toen ik de ebonieten staaf en de zijden lap had weggelegd en alleen met de hand de weerstandsbank naderde, kon nog een kleine

uitslag van eenige millimeters worden waargenomen. Bij het snel naderen der hand vertoonde de snaar een kortdurende uitwijking in de eene richting, bij het snel verwijderen van de hand een overeenkomstige uitwijking in de andere richting. Zelfs de beweging van de vingers om een der knoppen van de weerstandsbank deed de snaar van haar plaats gaan. Hierbij moet uitdrukkelijk worden vermeld, dat de weerstandsbank niet door de hand werd aangeraakt, zoodat een gewone geleiding van het lichaam door den galvanometer naar de aarde was uitgesloten.

Ik kon het verschijnsel niet onmiddellijk verklaren. De eerste gedachte was, dat het lichaam of althans de hand tot zekeren potentiaal geladen was en even als de ebonieten staaf door influentie de electriciteit door de weerstandsbank en den galvanometer dreef. Doch de potentiaal van een der handen van een niet geïsoleerd persoon is te klein, om de snaarbeweging te verklaren.

Ook bleek de kleeding zooals bijv. een wollen mouw buiten spel te zijn. Werd een ronde metalen schijf, die door een geleiddraad met de aarde verbonden was en dus geacht mocht worden denzelfden potentiaal te bezitten als de snaar en de weerstandsbank, plotseling bij deze laatste gebracht of weder verwijderd, dan vertoonden zich dezelfde uitslagen als bij de beweging van de menschelijke hand.

Ook werden deze uitslagen slechts weinig veranderd, wanneer de metalen schijf bewogen werd, nadat zij eerst met behulp van een accumulator nu eens tot den potentiaal + 2, dan weer tot den potentiaal — 2 was geladen.

Het denkbeeld, dat het vreemde verschijnsel aan luchtstroomingen moest worden toegeschreven, die door wrijving electriciteit ontwikkelden, moest onmiddellijk worden verworpen, toen met behulp van een blaasbalg een krachtige luchtstroom op de weerstandsbank werd gericht, zonder dat de snaar een spoor van beweging vertoonde. Doch ten slotte bleek het verschijnsel zeer eenvoudig te moeten worden verklaard. De ebonieten plaat van de weerstandsbank heeft een zekere lading en de electrische krachtlijnen buigen van het eboniet naar de metalen knoppen der weerstandsbank om. Zoodra nu een geleider in de nabijheid wordt gebracht, verplaatsen zich de krachtlijnen, die tusschen het eboniet en de metalen knoppen der weerstandsbank loopen, waardoor een electriciteitsbeweging van het metaal der weerstandsbank door den galvanometer naar de aarde moet ontstaan.

Dat deze verklaring de juiste is, kon gemakkelijk worden gedemonstreerd door het eboniet van de weerstandsbank te wrijven, en

aldus tot hoogeren potentiaal te laden. Was dit geschied, dan werden de boven beschreven uitslagen vele malen vergroot.

Een aardig bewijs voor de bruikbaarheid van den snaargalvanometer als gevoelig en tevens snel aanwijzend instrument wordt geleverd door de gemakkelijkheid en de zuiverheid, waarmede hij geluiden registreert.

Verbindt men een Siemens' telephoon met den galvanometer, dan zullen de geluidstrillingen, die het plaatje der telephoon treffen, inductiestroomen door de snaar zenden, waardoor deze laatste in beweging wordt gebracht.

Zoodra men een toon van willekeurige hoogte met constante intensiteit tegen de telephoon laat klinken, schijnt het snaarbeeld zich op eigenaardige wijze te verbreeden. In het helder witte gezichtsveld wordt het smalle, zwarte snaarbeeld tot een verscheidene centimeters breeden band uitgespreid, die lichtgrijs van tint is en zich des te flauwer in het gezichtsveld voordoet, al naar gelang hij breeder is. Het midden van den grijzen band komt steeds met de plaats van het beeld van den rustenden kwartsdraad overeen, terwijl van de randen moet worden opgemerkt, dat zij iets donkerder zijn afgeteekend dan het overige deel van den band.

Dit geheele aanzien wordt volkomen verklaard door de omstandigheid, dat de snaar regelmatige, snelle trillingen uitvoert, die denzelfden rhythmus hebben als de geluidstrillingen, waardoor de telephoon wordt getroffen.

Op ééne bijzonderheid moet nog worden gewezen. Wordt een klank bijv. *a* of *o* tegen de telephoonplaat gezongen, dan ziet men den grijzen band in afdeelingen verdeeld. Symmetrisch ten opzichte van het midden van het beeld zijn binnen zijn werkelijke randen als 't ware secundaire en tertiaire randen zichtbaar, die wel niet anders kunnen worden verklaard, dan door aan te nemen, dat de snaarbeweging, den klank in grondtoon en boventonen weergevende, uit een aantal trillingen van verschillende frequentie en amplitude is samengesteld.

Wij hopen weldra door middel van de photographie dit verschijnsel nader te analyseeren. Wijzigt men de intensiteit van het geluid, dan wordt ook onmiddellijk de breedte van den grijzen band veranderd. En op hetzelfde oogenblik, dat het geluid ophoudt, ziet men het smalle, zwarte snaarbeeld weder volmaakt onbeweeglijk in het heldere gezichtsveld staan.

Wordt de telephoon vervangen door een microphoon met een doelmatig gekozen inductorium, dan worden dezelfde verschijnselen

waargenomen, behalve dat met deze verbindingen de inrichting veel gevoeliger geworden is. Zwakke geluiden doen thans reeds aanzienlijke verbreedingen ontstaan, en het is treffend te zien, hoe bij zacht spreken op één of meer meters afstand van de microphoon het snaarbeeld op ieder woord, dat gezegd wordt, of beter op iedere lettergreep, die wordt uitgesproken, krachtig reageert, terwijl het steeds onmiddellijk den ruststand inneemt, zoodra voor een oogenblik het geluid ophoudt.

Zwakke geluiden, als bijv. de hartstonen van een konijn, worden voortreffelijk door den galvanometer weergegeven.

Behalve bij de studie der spraakklanken en der hartstonen zal de snaargalvanometer in de physiologie met vrucht op een uitgebreid veld van onderzoek kunnen worden aangewend. Wij deelden reeds eenige resultaten mede van het onderzoek van het menschelijk electrocardiagram [1]). Verder is thans een onderzoek van zenuwstroomen in bewerking, waarvan hier voorloopig kan worden vermeld, dat men den actiestroom eener zenuw als gevolg eener enkelvoudige prikkeling op voortreffelijke wijze kan zichtbaar maken en registreeren. Voor zoo ver mij bekend is, zijn actiestroomen van een kikvorschischiadicus, die door prikkeling bij opening en sluiting van een stijgenden en van een dalenden constanten stroom ontstaan, nooit gezien. De snaargalvanometer toont ze aan met alle bijzonderheden, zooals die volgens de contractiewet van PFLÜGER moeten worden verwacht en welker bestaan men tot nog toe alleen uit de waargenomen spiercontracties kon vermoeden. Ook ziet men de superpositie van de verschijnselen van den electrotonus op die van den actiestroom, wat geen bezwaar bij de verklaring der verkregen krommen behoeft op te leveren. De veronderstelling schijnt mij niet te gewaagd toe, dat er wellicht nieuwe gezichtspunten worden geopend omtrent den aard en de wijze, waarop de zenuw in staat is op verschillende prikkels te reageeren.

---

[1]) l. c.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Suppl. N° 8 der Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: „*Bijdragen tot de kennis van het ψ-vlak van* VAN DER WAALS. *IX.* Dr. H. KAMERLINGH ONNES *en* Dr. C. ZAKRZEWSKI: „*De coëxistentievoorwaarden van binaire mengsels van normale stoffen volgens de wet der overeenstemmende toestanden*".

(Aangeboden in de Vergadering van 27 Februari 1904).

§ 1. *De grafische behandeling der coëxistentievoorwaarden.* In de volgende bijdrage tot toelichting van de theorie der mengsels van VAN DER WAALS is wederom, gelijk steeds in de vorige, de wet der overeenstemmende toestanden op den voorgrond gesteld.

De gegevens noodig om de ψ-vlakken van VAN DER WAALS voor alle temperaturen te berekenen kan men uit het gezichtspunt van deze wet als volgt omschrijven:

1°. Moet eene met de werkelijkheid overeenkomende toestandsvergelijking voor ééne normale stof over het geheele gebied van te bereiken temperaturen en drukkingen gegeven zijn (zie § 2).

2°. Moeten voor de verschillende mengsels der twee stoffen, welke men beschouwt, zoowel als voor deze stoffen zelve de afwijkingen van de wet der overeenstemmende toestanden bekend zijn (zie § 3).

3°. Moeten de kritische temperatuur T_{kx} en druk p_{kx} van elk ongesplitst gedacht mengsel [1]) met het moleculair gehalte x aan één der bestanddeelen, afgeleid uit de wet der overeenstemmende toestanden, als functie van die der enkele stoffen en van x bekend zijn (zie § 4).

Beschikt men over deze gegevens dan leert de theorie van VAN DER WAALS door het rollen van raakvlakken over de ψ-vlakken van elk paar stoffen voor verschillende temperaturen, alle mogelijke gevallen van coëxisteerende phasen dier stoffen kennen.

Bij de behandeling der vraagstukken over coëxistentievoorwaarden, welke door VAN DER WAALS reeds algemeen zijn opgelost, is eenvoudigheidshalve

ad 1°. in plaats van de werkelijke toestandsvergelijking gebruikt de eerste vorm met twee constanten a en b, waarin VAN DER WAALS de toestandsvergelijking gegeven heeft;

ad 2°. ondersteld, dat ook de toestandsvergelijking van elk mengsel met gehalte x denzelfden vorm met twee constanten a_x en b_x, heeft

[1]) Wanneer wij van een kritische temperatuur, een maximum dampspanning enz. van een mengsel zonder meer spreken is daaronder altijd verstaan „ongesplitst gedacht".

waardoor vanzelf aan de wet der overeenstemmende toestanden streng wordt voldaan;

ad 3°. dat de kritische grootheden bepaald door a_x en b_x nader met die der enkele stoffen, bepaald door a_{11} en b_{11}, a_{22} en b_{22}, samenhangen door de betrekkingen

$$a_x = a_{11}\, x^2 + 2\, a_{12}\, x\, (1 - x) + a_{22}\, (1 - x)^2$$
$$b_x = b_{11}\, x^2 + 2\, b_{12}\, x\, (1 - x) + b_{22}\, (1 - x)^2,$$

zoodat het geheele gedrag der mengsels van twee bekende stoffen door twee verdere constanten a_{12} en b_{12} wordt bepaald;

en is ad 4°. dikwijls aangenomen, dat de dampphase voldoet aan de wetten der ideale gassen.

Op deze wijze zijn door VAN DER WAALS belangrijke benaderingsformules verkregen. Al mogen deze niet altijd het gedrag der mengsels numeriek juist weergeven, zoo wordt toch de verklaring van de meeste eigenaardigheden der coëxistentie-voorwaarden door deze algemeen geldige formules voldoende gegeven [1]).

Wil men bij de behandeling dezer vraagstukken gebruik maken van toestandsvergelijkingen, die zich over het geheele gebied van temperatuur en druk bij de waarnemingen juist aansluiten, wil men dus ad 1°, 2° en 3° geen vereenvoudiging invoeren, en wil men eindelijk ook andere dan ijle dampphasen beschouwen, zoodat de ad 4° genoemde verwaarloozing van de afwijkingen van de wet van BOYLE-GAY LUSSAC-AVOGADRO niet meer geoorloofd is, zoo wordt een analytische behandeling der coëxistentie-voorwaarden in 't algemeen onmogelijk.

Op dergelijke vraagstukken stuit men bijv. bij het afleiden van de coëxistentie-voorwaarden voor mengsels van zuurstof en stikstof (kritische toestand van lucht en verband van samenstelling en druk bij het verkoken van vloeibare lucht) uit toestandsvergelijkingen, die ook bij de gewone temperatuur de samendrukbaarheid van deze stoffen en van hunne mengsels juist voorstellen. Een voorbeeld van geheel anderen aard levert de volgende groep van vraagstukken: bij de gewone temperatuur te bepalen de absorptie van waterstof in aether en de afwijkingen van de wet van HENRY voor dit stoffenpaar, de veranderingen daarvan met een kleine temperatuursverandering na te gaan en eindelijk voor diezelfde temperatuur te vinden den druk tot welken KUNDT bij zijne proeven — herhaald door v. ELDIK, (Diss. Leiden 1898) voor waterstof-aether en aethyleen-chloormethyl — over het opheffen van de capillaire opstijging van vloeistoffen door er gas op te persen had moeten gaan om den meniscus van aether

[1]) VAN DER WAALS, Die Continuität enz. II p. 52.

onder den druk van waterstof te zien verdwijnen, wat, als in VAN ELDIK's dissertatie p. 7 opgemerkt is, neerkomt op het bepalen van den plooipuntsdruk van het mengsel van aether en waterstof welks plooipunt bij deze temperatuur ligt [1]).

In zulke gevallen kan men alleen langs den in Med. 59*a* (Juni 1900) aangegeven weg der grafische behandeling oplossingen verkrijgen. De grafische methode mist wel is waar de algemeenheid der zoo even genoemde benaderde oplossingen, doch men kan met behulp daarvan nadere numerieke aansluiting in ieder bijzonder geval verkrijgen [2]). Door geschikte keuze van bijzondere gevallen kan men voor den qualitatieven aard van verschijnselen bij mengsels verder ook wel het een en ander afleiden [3]).

Wanneer men enkel dergelijke qualitatieve uitkomsten op het oog heeft mag men de grafische behandeling even goed als de analytische vereenvoudigen door al naar den aard van het vraagstuk verschillende benaderingen in te voeren, terwijl het voor de hand ligt op ruimer schaal dan bij de analytische behandeling ontbrekende experimenteele gegevens of uitkomsten van bewerkingen aan empirische formules te ontleenen. Men kan bijv. alles, wat bij de analytische behandeling verwaarloosd wordt ook bij de grafische verwaarloozen. Daartoe bestaat echter wel alleen dan aanleiding wanneer men vraagstukken behandelt, die ook qualitatief niet door de analytische methode zijn opgelost.

Wil men bij de verwaarloozingen niet zoo ver gaan als in de analytische behandeling, zoo kan men toch bijv. vasthouden aan het in Meded. 59*a* ingevoerde en in deze geheele reeks van bijdragen volgehouden verwaarloozen van de sub 2° bedoelde afwijkingen van verschillende normale stoffen en mengsels van normale stoffen van de wet der overeenstemmende toestanden.

Met de vereenvoudigingen, die betrekking hebben op het geval, dat een der beide coëxisteerende phasen in vergelijking met de andere eene zeer kleine dichtheid heeft, zullen wij ons in §§ 7 en 8 van deze Mededeeling bezig houden.

---

[1]) Zie ook VAN DER WAALS, Continuität enz. II p. 136.

[2]) Zoo is bijv. in Med. N°. 59*b* (Juni '00) door één onzer samen met REINGANUM eene numeriek vrij benaderde voorstelling van de door KUENEN waargenomen retrograde condensatie van mengsels van chloormethyl en koolzuur uit de door deze waargenomen isothermen bij andere temperaturen afgeleid.

[3]) Zoo bijv. het karakter der retrograde condensatie (zie noot 2), zoo de eigenaardigheid in de coëxistentie-voorwaarden bij mengsels wier kritische temperatuur nagenoeg lineair met de samenstelling verandert, ver beneden de kritische temperatuur. Deze bijdragen 59*a* § 8 slot en III. Comm. N°. 64. HARTMAN. Livre jubil. LORENTZ, p. 640.

§ 2. *Empirische gereduceerde toestandsvergelijking.* Wat de sub 1° genoemde veronderstelling in § 1 betreft, zijn wij thans in veel gunstiger omstandigheden dan toen Med. N°. 59*a* geschreven werd.

Het schoone van de theorie van VAN DER WAALS ligt vooral daarin, dat zij bij de mengsels verschijnselen, die over een groot gebied van temperatuur en dichtheid verspreid zijn, onder een zelfde gezichtspunt brengt. En daarom is voor eene goede toelichting van deze theorie in de eerste plaats eene toestandsvergelijking noodig, die, over een. groot gebied van temperatuur en dichtheid geldig is. Nu zijn de meeste toestandsvergelijkingen — D. BERTHELOT heeft dit in 't bijzonder in 't licht gesteld — slechts geldig voor een eng gebied. Voor beschouwingen gelijk wij hier op 't oog hebben kunnen wel enkel toestandsvergelijkingen dienen, die naar reeksen ontwikkeld over een zeer groot gebied tot aansluiting met de waarneming zijn gebracht. Zulke toestandsvergelijkingen van voor berekening zeer bruikbaren vorm zijn in Med. N°. 71 en N°. 74 verkregen door de bekende stukken van gereduceerde toestandsvergelijkingen voor stoffen met verschillende kritische temperatuur zoo goed mogelijk aaneen te voegen. Nu wij de afwijkingen van de wet der overeenstemmende toestanden bij de verschillende stoffen en bij hunne mengsels verwaarloozen, kunnen wij zonder meer eene dergelijke empirische gereduceerde toestandsvergelijking aan onze beschouwingen ten grondslag leggen.

Wij hebben gebruik gemaakt van een vorm, die niet belangrijk afwijkt van den in Meded. N°. 74 gegevenen, meer voorloopigen, welke met $V2$ is aangeduid. Hij werd verkregen door aansluiting bij waterstof 0° [1]), bij zuurstof en stikstof 0°, (allen van AMAGAT), en bij aether 0°, 100°, 195° (AMAGAT en RAMSAY en YOUNG). Dit polynomium, hetwelk bijv. alle gereduceerde temperaturen, die op het ψ-vlak voor aether- en waterstof bij 0° voorkomen, omvat, zullen wij door $VI1$ aanduiden. Evenals in Med. N°. 71 en N°. 74 wordt voor eene stof met de kritische temperatuur T_k en druk p_k, als v in 't theoretisch normaal volume is uitgedrukt,

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

gesteld, waarin bij t^0 absolute temperatuur boven 't vriespunt

$$A = 1.0036625\, t$$

$$B = \frac{T_k^2}{p_k}\mathfrak{B}, \quad C = \frac{T_k^3}{p_k^2}\mathfrak{C}, \quad D = \frac{T_k^5}{p_k^4}\mathfrak{D}, \quad \mathfrak{E} = \frac{T_k^7}{p_k^6}E, \quad \mathfrak{F} = \frac{T_k^9}{p_k^8}F$$ [2])

[1]) Voor waterstof zijn voor de berekening nog de kritische grootheden van OLSZEWSKI gebruikt.

[2]) Vergelijk Med. No. 71 form. (10).

en de gereduceerde viriaalcoëfficiënten $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{F}$ met $t = \frac{T}{T_k}$ worden bepaald door

Gereduceerde viriaalcoëfficiënten VI. 1.						
$10^8\,\mathfrak{B}$	$189.523\,t$	-465.197	$-\ 21.291\frac{1}{t}$	$-184.410\frac{1}{t^3}$		
$10^{11}\,\mathfrak{C}$	$58.598\,t$	$+\ \ 23.55$	$-\ 14.451\frac{1}{t}$	$+159.936\frac{1}{t^3}$	$+\ 21.692\frac{1}{t^5}$	
$10^{18}\,\mathfrak{D}$	$482.544\,t$	-379.527	$-\ 562.94\frac{1}{t}$	$+203.384\frac{1}{t^3}$	$-158.215\frac{1}{t^5}$	
$10^{25}\,\mathfrak{E}$	$-1910.43\,t$	$+6797.37$	$-\ \ 5322\frac{1}{t}$	$+1143.47\frac{1}{t^3}$		
$10^{32}\,\mathfrak{F}$	$2052.16\,t$	-7742.41	$+7204.66\frac{1}{t}$	$-1843.03\frac{1}{t^3}$	$+\ 192.55\frac{1}{t^5}$	

Berekeningen, die de systematische afwijkingen van verschillende normale stoffen van eene dergelijke toestandsvergelijking aangeven, zijn reeds ver gevorderd.

§ 3. *Geldigheid van de wet der overeenstemmende toestanden voor mengsels.* Wij kunnen hierover reeds veel beter oordeelen dan toen Med. 59[1] geschreven werd. De verschillende toepassingen in deze reeks van bijdragen tot de kennis van het ψ-vlak gegeven [1]) schijnen er op te wijzen, dat de afwijkingen bij mengsels van normale stoffen niet veel grooter zijn dan die, welke bij normale stoffen onderling voorkomen.

Dit is wel opvallend, vooral wanneer men den grond voor de wet der overeenstemmende toestanden zoekt in de mechanische gelijkvormigheid der bewegingen, daar toch een mengsel reeds geometrisch volstrekt niet gelijkvormig is met een enkele stof. Er schijnt wel uit te volgen, dat de lineaire grootheid, welke de geometrische schaal van gelijkvormigheid bepaalt, een middelwaarde is uit zeer verschillende lineaire grootheden, die bij verschillende botsingen een rol spelen. Men zou dan aan het „volume van een molecuul" minder een physische beteekenis moeten hechten en meer de geometrische van een bol met deze lineaire grootheid als straal beschreven.

Een systematisch verband te brengen in de afwijkingen der mengsels van normale stoffen van de wet der overeenstemmende toestanden zal wel niet mogelijk zijn voor dit bij de afwijkingen der normale

1) Med. 59*b* Kamerlingh Onnes en Reinganum. Med. No. 65 Verschaffelt. Med. No. 79 en No. 89 Keesom.

stoffen zelf geschied is. Toch is met berekeningen, welke ten doel hebben die afwijkingen voor te stellen, reeds een aanvang gemaakt.

§ 4. *Bepaling van de kritische grootheden der ongesplitst gedachte mengsels.* Daar wij de afwijkingen van de wet der overeenstemmende toestanden verwaarloozen, kunnen wij uit elk willekeurig waargenomen gebied van de toestandsvergelijking van eenig mengsel deze (in het labiele deel vallende en dus niet direct te bepalen) grootheden afleiden.

Het meest voor de hand liggende middel is het over elkaar schuiven van logarithmische of gedeeltelijk invariante diagrammen van isothermen in het gebied nabij den kritischen toestand. Het werd in Med. N°. 59*b* toegepast op $\frac{pv}{T}$-isothermen naar $log\, v$ in Med. N°. 65 op $log\, p$-isothermen naar $log\, v$, in Med. N°. 89 op $log \frac{pv}{T}$-isothermen naar $log\, p$ en op $log. \frac{pv}{T}$-isothermen naar $log\, v$. Wij kunnen ons echter ook voorstellen, dat een voldoend aantal waarnemingen uit een ander gebied ons ten dienste staat. Zoo kennen wij, om een eenvoudig voorbeeld aan te halen, de kritische temperatuur van een mengsel wanneer de temperatuur gevonden is, bij welke het onder betrekkelijk geringe drukkingen niet van de wet van BOYLE afwijkt. En het is ook mogelijk, dat men de gegevens aan waargenomen coëxistentievoorwaarden ontleenen kan. Heeft men de kritische grootheden voor eenige mengsels gevonden, dan zal men bij grafische oplossingen de T_{xk} en p_{xk} liefst als functie van x ook grafisch daaruit afleiden. De proeven van KUENEN toch hebben twijfel gewekt of de ad 3°. genomen onderstelling wel algemeen mogelijk is, en deze twijfel is door de proeven van KEESOM versterkt.

Bepaalt men zich anderzijds tot qualitatieve onderzoekingen over mengsels van stoffen omtrent welke elk gegeven omtrent menging ontbreekt, zoo zullen de onderstellingen $a_{12} = \sqrt{a_{11}\, a_{22}}$ [1]) en $b_{12} = \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22})$ het eerst voor de hand liggen.

§ 5. *De gereduceerde* ψ*-lijnen.* In Med. N°. 59*a* is in 't kort aangegeven hoe de verschillende ψ_x-lijnen berekend kunnen worden uit die, welke voor een enkele stof eens vooral berekend zijn. Schrijven wij iets uitvoeriger, en met v_1 een zoo groot volume, dat daarbij de mengsels in den idealen gastoestand zijn, aanduidende,

$$\psi_{xv} = -\int_{v}^{v_1} pdv + RT\,(x\, log\, x + (1-x)\, log\,(1-x))$$

1) GALITZINE en D. BERTHELOT.

afziende van een in x lineaire temperatuurfunctie, zoo is dit met

$$\frac{p_k v_k}{RT_k} = \frac{1}{C_4},\ \mathfrak{p} = \frac{p}{p_k},\ \mathfrak{v} = \frac{v}{v_k},$$

stellende n een bepaald groot getal en bij verwaarloozing van verdere temperatuursfunctie gemakkelijk te transformeeren in

$$\frac{\psi_{xv}}{RT} = -\frac{1}{C_4}\frac{1}{\mathfrak{t}}\int_{\mathfrak{v}}^{n} \mathfrak{p}_{\mathfrak{t}} d\mathfrak{v} - \log \frac{p_{kx}}{T_{kx}} + x \log x + (1-x) \log (1-x)\ . \quad (1)$$

Wij kunnen gemakshalve $\int_{\mathfrak{v}}^{n} \mathfrak{p}_{\mathfrak{t}} d\mathfrak{v}$ als functie van $\mathfrak{v}$ de *lijn van gereduceerde vrije energie* voor $\mathfrak{t}$ noemen. Bij de constructie van elk bepaald ψ-vlak komt de groep lijnen van gereduceerde ψ te pas, die liggen tusschen de uiterste waarden van gereduceerde temperatuur, welke op dit vlak voorkomen.

In de vlakken $x = 0$ en $x = 1$ van het ψ-model kan men de ψ-lijnen van hoogere en lagere temperatuur trekken. Bij het overgaan tot een ψ-vlak van hoogere temperatuur loopen (althans in 't meest gewone geval) de ψ-lijnen over het vlak van de zijde met de hoogste gereduceerde temperatuur naar die met de laagste, terwijl de lineaire afmetingen in de beide richtingen ψ en v eene bepaalde verandering ondergaan.

§ 6. *Het ψ-vlak voor mengsels van chloormethyl en koolzuur bij* —25°. Als voorbeeld van de toepassing van de grafische methode en de empirische gereduceerde toestandsvergelijking hebben wij thans gekozen de voorspelling van de samenstelling der coëxisteerende phasen en den coëxistentiedruk bij chloormethyl en koolzuur bij —25°. Bij deze keuze kwam in aanmerking:

1°. dat wij de kritische grootheden uit de proeven van KUENEN kunnen afleiden [1]), dat zij vrij ver van elkaar liggen en in Med. 59*b* reeds gegeven zijn, terwijl voor + 9°.5 een model door HARTMAN is geconstrueerd,

2°. dat —25° voor chloormethyl de laagste gereduceerde tempe-

[1]) Als kritische grootheden zijn, zie Med. 59*b*, gebruikt

	X	T_{xk}	p_{xk}
CO_2	0	303	72.2
	1/4	336	73
	1/2	363	71.8
	3/4	391	63.9
CH_3Cl	1	416	64.8

ratuur is, voor welke de empirische gereduceerde toestandsvergelijking is berekend,

3°. dat met geen andere toestandsvergelijking, die voor berekening bruikbaar is, zoo laag kan worden gegaan,

4°. dat door VAN DER WAALS voor dergelijke omstandigheden als op dit vlak gevonden worden, ook analytisch de eigenaardigheden bij de coëxistentie-verschijnselen zijn afgeleid (Contin. II, p. 146, sqq.) en de overeenstemming van deze uitkomsten met de waarnemingen van HARTMAN over koolzuur en chloormethyl, bij + 9°.5 reeds gedeeltelijk gevonden, waarschijnlijk duidelijker zal optreden bij —25°,

5°. dat wij voor eene experimenteele bepaling van deze coëxistentievoorwaarden, ook door VAN DER WAALS (Contin. II, p. 154) zeer wenschelijk geacht, weldra eene mededeeling hopen te doen.

Afbreuk aan de juiste numerieke overeenstemming wordt daardoor gedaan, dat chloormethyl met aether, bij welke laatste stof de empirische gereduceerde toestandsvergelijking voor de gereduceerde temperatuur, die het chloormethyl op dit ψ-vlak heeft, is aangesloten, niet gelijkvormig is, wat met koolzuur wel het geval is bij de gereduceerde temperatuur, die het op dit ψ-vlak heeft. Eene empirische gereduceerde toestandsvergelijking juist aangesloten voor de gereduceerde temperatuur 0,6 bij chloormethyl van —25°, voor de gereduceerde temperatuur 0,8 bij koolzuur van —25°, zou voor het verkrijgen van numerieke overeenstemming gunstiger geweest zijn.

Het verkregen model, in gips uitgevoerd, is op bijgaande plaat in fig. 1 afgebeeld, het is 0,7 M. lang (v-as), 0,4 M. hoog (ψ-as), 0,3 M. breed (x-as). De groote lengte afmeting was noodig door het groote verschil in dichtheid van de dampphase bij CO_2 en bij CH_3Cl.

De binodale en de raaklijnen, die twee coëxisteerende phasen verbinden, de nodenlijnen, zijn door rollen van een strook spiegelglas gevonden. Fig. 2 geeft de binodale met nodenlijnen benevens doorsneden $v =$ const. geprojecteerd op het $x\psi$-vlak, fig. 3 hetzelfde op het xv-vlak; verder geeft fig. 4 de waarden van den druk als functie van de samenstelling der coëxisteerende phasen.

Het valt in 't oog

1°. dat de vloeistofkam, d.w.z. het deel van het vlak, dat aan de zijde der kleine volumina ligt, wanneer de afmetingen van het vlak niet buitengewoon groot genomen worden, zeer dun wordt en praktische uitvoering der constructie alleen mogelijk is door er een blad van overal gelijke dikte (bijv. een plaat blik) voor te nemen.

2°. dat bij het rollen van het raakvlak over den kam van het vloeistofblad en over het bolle dampoppervlak, daar de kam in de nabijheid van het zuivere chloormethyl snel van richting verandert, het

raakpunt op den damptak van de binodale een belangrijken weg moet afleggen, terwijl de node op den vloeistoftak zich slechts weinig verplaatst. Dientengevolge komt in den loop der raaklijnen de dubbele waaiervorm sterk tot uitdrukking.

3°. dat de damptak der binodale in de projectie nagenoeg een rechte lijn is en, daarmede volgens VAN DER WAALS samenhangend, weder de wet van HENRY over het geheele gebied van gehalteverandering geldt, terwijl de vloeistoflijn in het px-diagram weder nagenoeg een hyperbool is.

§ 7. *Vereenvoudiging van de bepaling van coëxistentievoorwaarden, wanneer de vloeistofphase zich ver beneden hare*[1]) *kritische temperatuur bevindt.* Om de binodale van de dwarsplooi te bepalen behoeven wij slechts twee strooken ter weerszijde van de plooi te kennen. Noemen wij *grenslijn der ongesplitste mengsels* die lijn, welke op het ψ-vlak de damp- en vloeistofphasen vereenigt, in welke de ongesplitst gedachte mengsels met gehalte x in evenwicht zouden zijn, zoo valt de gezochte binodale buiten[2]) deze grenslijn, welke zij voor de gehaltes 0 en x ontmoet. Het is dus eenigermate aangewezen, welke strook men aan de dampzijde te berekenen heeft.

Wanneer de strook aan de vloeistofzijde zooals in het geval van chloormethyl en koolzuur bij —25° (of bij aether en waterstof bij de gewone temperatuur voor het deel van de aetherzijde) samengedrongen wordt tot een plaat, zoo behoeft slechts een enkele lijn aan de vloeistofzijde berekend te worden. Immers het punt van aanraking valt dan zoo dicht bij de kamlijn, — die, voor welke ψ een minimum is, — dat men in plaats van het ψ-vlak deze kromme lijn mag stellen. De v van deze lijn is voor elke x wegens $\left(\frac{d\psi}{dv}\right)_x = p = 0$ gemakkelijk uit de toestandsvergelijking op te lossen. Bij de waarde $v_{p=0}$ of $v_{p=0}$ vindt men dan door integratie $\psi_{p=0}$, terwijl op de wijze in Med. N° 66 § 5 nader uiteengezet, de raaklijn door het punt $\psi_{p=0}$, $v_{p=0}$ en de kromme ψ_x in het dampgebied grafisch gelegd en de dampspanning van het niet gesplitste mengsel verkregen wordt.

Wenscht men alleen druk en samenstelling der coëxisteerende phasen te bepalen zoo is een verdere verwaarloozing van geringe beteekenis de onderstelling, dat $v_{liq x} = v_{liq_1}\, x + v_{liq_2}\,(1-x)$ m. a. w., dat de kamlijn in een plat vlak ligt, terwijl in vele gevallen ook nog wel gesteld zal mogen worden dat dit vlak samenvalt met het ψx vlak.

Om de coëxistentie-voorwaarden te vinden zal men dus een vlak (strook

[1]) Zie § 1 noot.

[2]) VAN DER WAALS Continuität II p. 100.

spiegelglas) laten rollen over den rand van een dunne plaat gesneden naar de berekende kamlijn $\left(\text{liever nog de kamlijn voor } \frac{\psi}{RT}\right)$ en over een bijv. uit gips vervaardigd model van het dampvlak (dat bij de keuze $\frac{\psi}{RT}$ en bij verwaarloozing van de afwijkingen van de wet van BOYLE, altijd hetzelfde is).

In plaats van deze, de theorie van VAN DER WAALS onmiddellijk vertolkende, bewerking op een model uit te voeren, kan men als in Med. 59a § 6 werd aangegeven haar geheel door teekening in het platte vlak uitvoeren. De gegeven constructie wordt nu ook als men enkel de dikte van de kam verwaarloost veel eenvoudiger. In fig. 2 trekt men de kamlijn van de vloeistofplaat en de verschillende doorsneden $v = \text{const.}$ Dan vereenigt men de punten, waar de doorsneden dezelfde $\frac{d\psi}{dx}$ (of s zie Med. 59a § 8) hebben als bepaalde punten der kamlijn tot de *substitutielijnen* (zie Med. 59a § 5) telkens behoorende bij het punt met de bepaalde $\frac{d\psi}{dx}$ (of s) waarde op de kamlijn (bij volmaakt gasvormig gedachte mengsels zijn de substitutielijnen in de $x\psi$ projectie rechte lijnen $\perp$ de x-as) verbindt het punt op de kamlijn met verschillende punten der substitutielijn in de dampstrook, slaat de doorsnede met een vlak $\perp$ op het xv-vlak en gaande door de verbindingslijn met deze laatste neer op het ψv-vlak. Het punt waar de doorsnede raakt aan de verbindingslijn geeft de gezochte phase, die met de eerste in evenwicht is.

Nog eenvoudiger wordt de constructie, wanneer men den afstand van de kamlijn van het vlak $v = 0$ verwaarloost. Dan heeft men in fig. 2 de doorsneden $v = \text{const.}$ slechts $A + \frac{B}{v} + \ldots$ lager over te brengen en dan aan de kamlijnen en elk dezer overgebrachte lijnen een gemeenschappelijke raaklijn te trekken om x_{vap} en x_{liq} te vinden.

Verwaarloost men eindelijk de afwijkingen van de wet van BOYLE, zoo behoeven de doorsneden $v = \text{const.}$ van de dampphase in fig. 2 slechts onveranderd in hun geheel naar beneden geschoven te worden om het zooeven genoemd stelsel van lijnen te krijgen, waaraan met de kamlijnen gemeenschappelijke raaklijnen getrokken moeten worden om x_{vap} en x_{liq} te vinden.

§ 8. *Toepassing van de empirische wet van gereduceerde dampspanning van zuivere stoffen op de coëxistentieverschijnselen bij*

mengsels. Wij vestigden in § 7 er de aandacht op, dat de vloeistoftak van de binodale voldoende nauwkeurig verkregen wordt door de kamlijn, de punten met $\left(\frac{d\psi}{dv}\right)_x = 0$, te stellen in plaats van de punten met $\left(\frac{d\psi}{dv}\right)_x = p_{x\,coëx}$; eveneens kan men ook in plaats van deze stellen de punten van de grenslijn met $\left(\frac{d\psi}{dv}\right)_x = p_{x\,max}$, waarbij met $p_{x\,max}$ wordt aangegeven de maximum dampspanning van het mengsel x, door VAN DER WAALS de coïncidentiedruk genoemd.

Volgens (1) wordt de vloeistoftak der binodale $\left(\frac{\psi}{RT}\right)$ als functie van x verkregen als som van drie termen.

De eerste

$$\varphi_{\alpha x} = x \log x + (1-x) \log (1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wordt alleen bepaald door het moleculairgehalte.

De tweede term wordt ontleend aan de functie

$$\varphi_{\beta \mathfrak{t}} = -\left[\frac{1}{\mathfrak{t} C_4}\int_{\mathfrak{v}}^{n} \mathfrak{p}\, d\mathfrak{v}\right]_{\mathfrak{v}\,=\,\mathfrak{v}\,liq.\,\mathfrak{t}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wanneer als benedengrens in de integraal genomen wordt het gereduceerde vloeistofvolume $\mathfrak{v}_{liq}$ van een enkele stof bij de gereduceerde temperatuur $\mathfrak{t}$. Wij stellen ons voor dat de functie $\varphi_{\beta \mathfrak{t}}$ eens vooral als functie van $\mathfrak{t}$ grafisch voorgesteld is.

De eigenschappen van mengsels van een bepaald paar stoffen worden bepaald door

$$\varphi_{\gamma x} = -\log \frac{p_{xk}}{T_{xk}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad (4)$$

als functie van x en door $\frac{1}{T_{xk}}$ als functie van x. Door de grafische voorstelling van de laatste met de grafische van $\varphi_{\beta \mathfrak{t}}$ samen te nemen verkrijgt men $\varphi_{\beta x}$, de grafische voorstelling van de waarde, die de grootheid φ_β bij de waarde van $\mathfrak{t}$, die bij x behoort, aanneemt. Dan wordt de vloeistoftak van de connode, dus ook voldoende de kamlijn en de grenslijn gegeven door:

$$\varphi_{\alpha x} + \varphi_{\gamma x} + \varphi_{\beta x} = \frac{\psi}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

De grootheid μ, die in de theorie van VAN DER WAALS over de coëxisteerende phasen zulk een belangrijke rol speelt, wordt bij verwaar-

loozing van pv voor de vloeistofphase bepaald door $q_{\beta x} + q_{\gamma x} = \frac{\mu}{RT}$ en de ζ van VAN DER WAALS is eveneens met dezelfde verwaarloozing (voor welke trouwens gemakkelijk eene correctie is aan te brengen) $= \psi$.

De gegeven beschouwingen, constructieën en figuren schijnen dus wel geschikt om dit deel van de theorie van VAN DER WAALS nader toe te lichten. $\frac{\mu}{RT}$ is in het geval van koolzuur en chloormethyl een flauw naar beneden gebogen lijn. In fig, 5 is aangegeven hoe de vloeistoftak van de binodale, (de kamlijn van het vloeistofblad) $\frac{\psi}{RT}$ (zie ook de andere figuren) ontstaat uit de kromme $\frac{\mu}{RT}$ en de kromme q_{xx}.

Wat de berekening van q_β betreft, is op te merken, dat $\mathfrak{p}_{max}$ als functie van $\mathfrak{t}$ door de dampspanningswet bekend is, daarmede ook uit de empirische toestandsvergelijking $\mathfrak{v}_{vap}$, en dat $\int_{\mathfrak{v}_{liq}}^{n} \mathfrak{p} d\mathfrak{v} = \int_{\mathfrak{v}_{vap}}^{n} \mathfrak{p} d\mathfrak{v} + \mathfrak{p}_{max} (\mathfrak{v}_{vap} - \mathfrak{v}_{liq})$. Vooral wanneer $\mathfrak{v}_{liq}$ klein is, dus $\mathfrak{v}_{vap}$ groot is, (zoodat hoogstens nog $\frac{B}{v}$ voor de afwijking van de ideale gaswetten in aanmerking komt) leidt dit, bij gelijktijdige verwaarloozing van $\mathfrak{v}_{liq}$, tot belangrijke bekorting in de berekeningen.

Bij geheele verwaarloozing van de afwijking van de dampphasen van den idealen gastoestand en aannemende voor een enkele stof $\log \mathfrak{p}_{max} = f' \frac{1-\mathfrak{t}}{\mathfrak{t}}$ komen wij terug tot de ontwikkelingen gegeven door VAN DER WAALS in zijne theorie der ternaire mengsels [1]), in welke theorie ook vele vraagstukken over de binaire mengsels nader uitgewerkt zijn.

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt voor de Werken der Akademie aan een verhandeling van den Heer Dr. L. BOUMAN te Loosduinen, getiteld: *„Onderzoekingen over vrije woordassociatie"*.

De Voorzitter verzoekt de Heeren WINKLER en ZWAARDEMAKER om daarover in de volgende vergadering verslag uit te brengen.

---

[1]) Zittingversl. 31 Mei 1902, p. 95, sqq.

H. KAMERLINGH ONNES en C. ZAKRZEWSKI. „Bijdragen tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. IX. De coëxistentievoorwaarden van binaire mengsels van normale stoffen volgens de wet der overeenstemmende toestanden

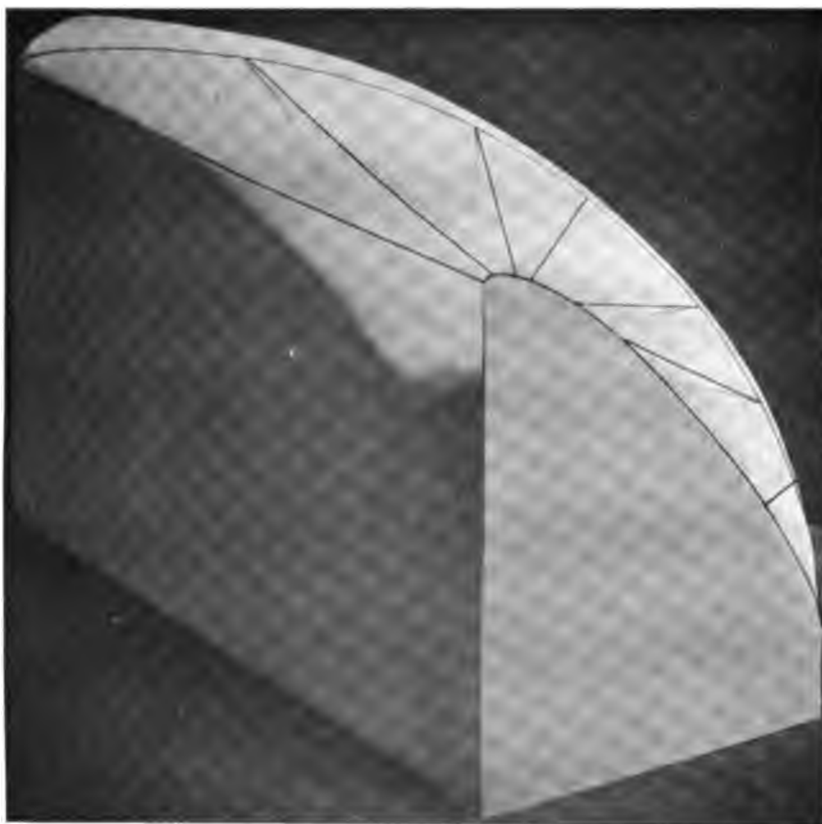


Fig. 1.

H. KAMERLINGH ONNES en C. ZAKRZEWSKI: „Bijdragen tot de kennis van het ψ vlak van VAN DER WAALS, IX. De coëxistentie-voorwaarden van binaire mengsels van normale stoffen volgens de wet der overeenstemmende toestanden".

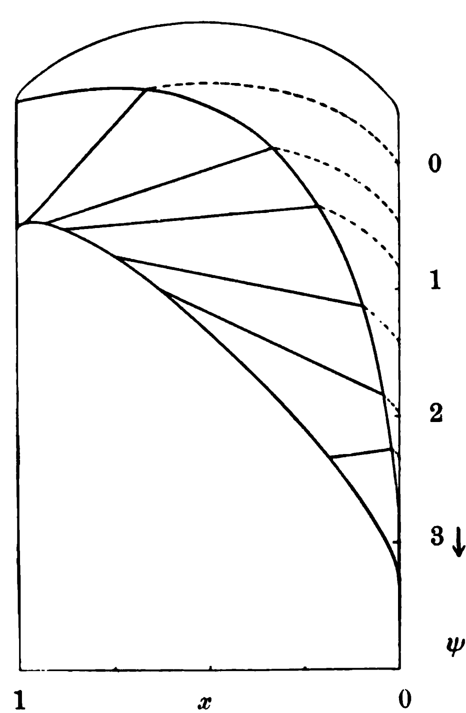


fig. 2.

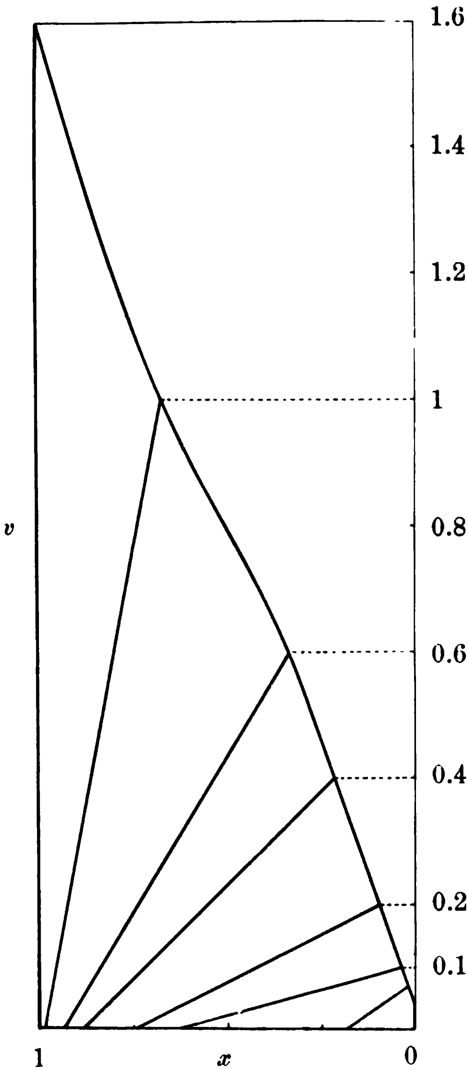
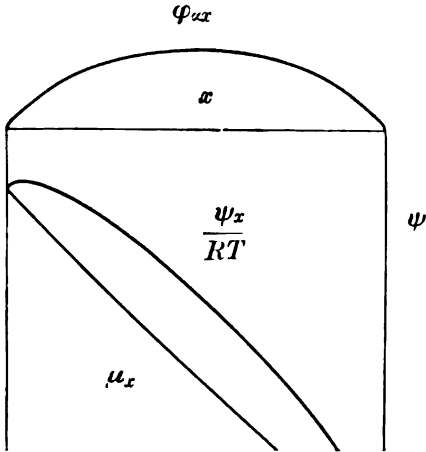
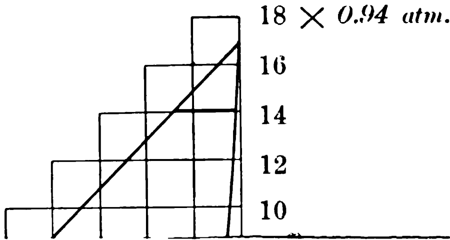


fig. 3.





Voor de Boekerij worden aangeboden:

1°. door den Heer FRANCHIMONT de dissertatie van den Heer G. C. A. VAN DORP: „Over nitreeringsproducten van tetrahydrochinoline-derivaten."

2°. door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM de dissertatie van den Heer A. H. W. ATEN: „Onderzoekingen over het stelsel zwavel en chloor."

Als datum der Aprilvergadering wordt vastgesteld 23 April a.s. daar op 30 April de Vereenigde Vergadering der beide Afdeelingen zal plaats hebben.

Na resumtie van het behandelde wordt de Vergadering gesloten.

(30 Maart, 1904).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 23 April 1904.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren BAKHUIS ROOZEBOOM, LOBRY DE BRUYN en P. ZEEMAN, dat zij verhinderd zijn, de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 7 April 1904, mededeelende, dat de benoemingen van de Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN tot Voorzitter en D. J. KORTEWEG tot Onder-Voorzitter der Natuurkundige Afdeeling door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd.

3°. Missive van den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid d.d. 11 April 1904, mededeelende, dat bij Z. Exc. geen bezwaar bestaat, dat de Geologische Commissie zich in verbinding stelt met den Heer Dr. F. BEIJERINCK, Mijningenieur aan genoemd Departement.

4°. Voorstel en Rapport van de Academiën te Parijs en te Berlijn aan de Internationale Associatie der Akademiën betreffende de voorbereiding en uitgave van eene nieuwe editie der werken van LEIBNIZ.

5°. Schrijven van den Weltsprachen-Zentralverein für Steiermark te Graz ter begeleiding van een brochure over een „internationale Verkehrssprache".

De beide laatstgenoemde stukken zijn gesteld in handen van de afgevaardigden der Akademie bij de Associatie.

Dierkunde. — De Heer HUBRECHT doet eene mededeeling over: *„De genetische verwantschap van verschillende Invertebraten-phyla."*

In eene omvangrijke verhandeling, die in het 38e deel van de „Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft" (1903) verschenen is, en die den titel draagt „Beiträge zu einer Trophocöltheorie" geeft Prof. ARNOLD LANG uit Zürich (p. 68—77) eene uitvoerige uiteenzetting van wat naar zijne meening de phylogenese van de Anneliden geweest is.

Tot dien stamboom rekent hij, beginnende met een ur-coelenteraat, een ctenophoor- of ribkwal-achtig wezen, een platworm, een op een triclade gelijkenden tusschenvorm, een reeds metameer gedeeld, bloedzuigervormig dier en eindelijk eene ur-annelide.

De door hem aangevoerde gronden, waarop deze phylogenese berusten zou, ontnemen ons het recht om aan het bestaan van belangrijke verwantschappen tusschen bovengenoemde diergroepen te twijfelen. Of echter die verwantschap eene afstamming afspiegelt in de volgorde door LANG bedoeld, dan wel of die volgorde grootendeels eene omgekeerde geweest is, verdient nader aan de feiten getoetst te worden.

Naar mijne meening staan de ribkwallen (Ctenophora) niet aan het begin van de reeks en zijn zij ook geenszins als schakels tusschen Coelenteraten en wormen te beschouwen, maar moeten zij worden opgevat als dieren, die de laatste uitloopers van eene ontwikkelingsreeks vormen, welke van de ringwormen over de Hirudineeën en de platwormen leidt. Van deze laatste zijn er geweest die gaandeweg eene pelagische levenswijze hebben aangenomen en Ctenophoren geworden zijn, wier uitwendige gelijkenis met glasheldere kwallen aanleiding gaf tot eene onvoldoend-gemotiveerde bijeenplaatsing in het systeem te zamen met de Coelenteraten.

Toetsen wij vooreerst de gronden waarop die bijeenplaatsing tot heden verdedigd is geworden (zie bijv. G. C. BOURNE in RAY LANKESTER's Treatise on Zoology, Pt. II, 1900).

Het aanwezig zijn van een gastro-vasculair stelsel en de afwezigheid van een zelfstandig coeloom, alsmede de aanwezigheid van een subepitheliaal zenuwvlechtwerk zijn kenmerken, die niet alleen bij Coelenteraten, maar grootendeels ook bij de platwormen kunnen worden aangetroffen.

De tentakels der ribkwallen heeft men geheel ten onrechte met die van de medusen willen vergelijken, terwijl ook de vergelijking van de kleefcellen der Ctenophoren met de netelcellen der Cnidariers mank gaat en — in geval men netelcellen bij Ctenophoren zou aantreffen — daaruit geene gevolgtrekkingen zouden mogen worden afgeleid omdat deze evenmin ontbreken bij Mollusken, Platwormen en Nemertinen.

De afwezigheid van nephridia, de algemeene verhoudingen van den bouw en de geleiachtige samenstelling van een deel van het organisme zijn bijzonderheden, die allerminst in den weg staan aan eene beschouwing, die in de Ctenophoren pelagisch geworden platwormen zou willen zien.

Dat de verbinding, die HAECKEL in 1879 bij de beschrijving van Ctenaria ctenophora tusschen Coelenteraten en Ctenophoren heeft meenen te leggen, een denkbeeldige is, werd reeds meermalen, o. a. door R. HERTWIG („Jen. Zeitschr. Bd. 14, p. 444), G. C. BOURNE (l. c. p. 13) e. a. aangetoond. Eerstgenoemde schrijver zegt uitdrukkelijk (l. c. p. 445): „Die Ctenophoren (sind) Organismen welche sich von den übrigen Coelenteraten sehr weit entfernen." Ook KORSCHELT en HEIDER zijn in hun voortreffelijk leerboek van de ontwikkelingsgeschiedenis der invertebraten geneigd (p. 100) de Ctenophoren veeleer als een zelfstandigen stam van het dierenrijk te beschouwen, wiens samenhang met dien der Coelenteraten s. str. zeer ver achterwaarts ligt. Omgekeerd wijzen zij op onmiskenbare verwantschappen tusschen

de ontwikkelingsgeschiedenis der Ctenophoren en die der Bilateriën (Anneliden, Arthropoden, Mollusken enz.). Uitdrukkelijk voegen zij er nog bij, dat de zijtak van den grooten stamboom van het dierenrijk, waarop de Ctenophora gelegen zijn, *niet geacht kan worden voor hoogere diervormen een uitgangspunt te hebben geleverd.*

Ctenoplana en Coeloplana worden door hen dan ook niet als voortschrijdende ontwikkelingstrappen in de richting der Plathelminthen opgevat, maar als aberrante, kruipende Ctenophoren.

LANG zelf heeft op p. 72 van zijn groot leerboek van de Ctenophoren erkend, dat hun plaats onder de andere Cnidaria een zeer problematische was, en dat hunne ontwikkelinggeschiedenis hen van alle Cnidaria onderscheidde.

Er kan dus geen twijfel aan bestaan — dit alles te zamen genomen — of de band, die heden ten dage de Ctenophoren met de Coelenteraten bijeenhoudt is in de laatste jaren belangrijk verzwakt. Eén krachtige stoot en zij kan geheel worden opgeheven [1]).

Hoe staat het nu anderzijds met mogelijke verwantschappen tusschen Ctenophoren en Plathelminthen? Die verwantschappen treffen vooral hem, die zich met de ontwikkelingsgeschiedenis van beide klassen heeft bezig gehouden. Zoo heeft reeds SELENKA in 1881 die overeenkomst in twaalf punten samengevat (zur Entwickelungsgeschichte der Seeplanariën, S. 28—30). LANG heeft in zijn Polycladen-monografie (1884) met nadruk die verwantschap bepleit, al erkent hij in een afzonderlijke paragraaf het bestaan van bepaalde bezwaren. Ook in zijn jongst verschenen verhandeling blijft hij hetzelfde gevoelen toegedaan.

De vondst van twee zeer eigenaardige diersoorten heeft het vraagstuk der verwantschap tusschen Ctenophoren en platwormen nog nader toegespitst: ik bedoel Ctenoplana en Coeloplana. In verschillende mate vereenigen zij eigenschappen van beide klassen in zich, die reeds door hunne ontdekkers: KOROTNEFF en KOWALEVSKY, helder in het licht gesteld zijn. Toch kunnen noch BOURNE, die onlangs de Ctenophoren voor LANKESTER's Handboek der Zoölogie bewerkt heeft, noch KORSCHELT en HEIDER in hun groot handboek, waarvan reeds zooeven sprake was, noch WILLEY, die onlangs Ctenoplana in levenden toestand bestudeerde, zich in gemoede vereenigen met eene afleiding van platwormen uit ribkwallen, waarbij deze beide geslachten in die richting als tusschenvormen zouden te beschouwen zijn.

---

[1]) Een zeer onlangs in den Zoologischen Anzeiger (Bd. 27, bl. 223) opgenomen opstel over een nieuwe, uiterst vereenvoudigde Ctenophoor, geeft geenerlei aanleiding om, zooals de schrijver DAWYDOFF wil, den band tusschen Coelenteraten en Ctenophoren daardoor versterkt te achten.

Zoo wijst o. a. WILLEY op het minder waarschijnlijke, dat littorale vormen uit pelagische zouden ontstaan zijn, terwijl anders steeds het omgekeerde wordt waargenomen. Hij noemt dit eene omkeering van de natuurlijke volgorde. De toekomst zal naar mijne meening doen zien, dat bovenbedoelde bezwaren, door zoo bevoegde deskundigen gemaakt, grootendeels verdwijnen, zoodra men er zich niet langer bij neerlegt de verwantschappen „tegen den draad", d. w. z. in de onnatuurlijke volgorde te willen opvatten, maar zoodra men de beide geslachten als zich wijzigende platwormen beschouwt, die reeds een eindweegs op weg zijn om de Ctenophoren-habitus aan te nemen.

Uit het bovenstaande mag in elk geval afgeleid worden, dat, terwijl de Coelenteraten-verwantschap der Ctenophoren verbleekte, de vergelijkbaarheid met de platwormen sterker op den voorgrond is getreden.

De gegevens, om te beoordeelen, in hoever nu eene afleiding van de Anneliden uit de platwormen mogelijk zou zijn, vindt men in alle uitvoerigheid vooral in vroegere en latere publicaties van LANG, met name in zijn bekende Gunda-verhandeling (1881), van welke hij in zijn jongste, in den aanvang aangehaald opstel, een verbeterde en ten deele gewijzigde bewerking geeft. Ik kan er mij dus toe bepalen, naar deze nieuwste verhandeling te verwijzen en moet nu mijnerzijds trachten aan te toonen, dat eene afleiding *in de omgekeerde richting* geen bezwaar heeft, waardoor men dan de platwormen en ribkwallen niet langer als stamvormen, maar als gewijzigde, in velerlei opzicht eenzijdig veranderde nakomelingen van een meer primitief, Annelidenachtig type zou moeten beschouwen.

LANG heeft reeds in zijn Polycladen-monografie tegen zoodanige opvatting (p. 674) onverholen partij getrokken. Toch hebben in de twintig jaren, die sedert verloopen zijn, verschillende beschouwingen zich gewijzigd en schijnt CALDWELL's uitspraak (Proc. R. Soc. 1882 no. 222) weder meer waarschijnlijkheid te krijgen, volgens welke: „there is a presumption. . . that in fact Platyelminthes are degenerate Enterocoeles."

Inderdaad zou ik de verdediging dier stelling thans op mij willen nemen en in de platwormen gedegeneerde vormen willen zien, bij welke het coeloom bijkans geheel verdwenen is, terwijl het geslachtsapparaat een maximalen graad van ingewikkeldheid erlangd heeft.

Reeds dadelijk komt het mij minder waarschijnlijk voor, dat aan den wortel van den stamboom der Anneliden dieren zouden staan als de hermaphroditische Plathelminthen met hun in afmeting en gedaante zoo afwisselende ovaria, testes, vitellaria, schaalklieren, ootype, cirrus, penes, uterus, spermatheca enz. om van het vitello-intestinale, het Laurer'sche en andere kanalen niet eens te spreken. Legt niet juist

die complicatie ons den plicht op, zoodanige diervormen eerder in de periphere vertakkingen dan bij den wortel van welken stamboom ook te plaatsen?

Andererzijds kunnen wij vaststellen, dat bij die Polychaeten, welke archaische karakters behouden hebben, zooals Polygordius, Protodrilus en Saccocirrus, verschillende bijzonderheden onze aandacht trekken die bij Plathelminthen verder ontwikkeld zijn. De phylogenese der platwormen zou dus niet noodzakelijk een zoo lange, via Polychaeta, Oligochaeta, Hirudinea behoeven te zijn, doch de platwormtype zou reeds vroeg eene afwijking kunnen geweest zijn van de oorspronkelijke, coeloomvoerende stamvormen, terwijl in den loop van dat ontwikkelingsproces successieve ook de tegenwoordige Oligochaeten en Hirudineeën zijdelings zouden ontsprongen zijn.

Intusschen schijnt mij het krachtigste argument voor de degeneratie der platwormen ontleend te kunnen worden aan hunne vroege ontogenese.

Wanneer wij deze in het licht beschouwen, dat nog niet lang geleden vooral Amerikaansche onderzoekers vóór ons ontstoken hebben, dan past het ons, tijdens die ontogenese de verschijnselen der *cell-lineage*, der afstamming van bepaalde weefselgroepen uit bepaalde moedercellen in het oog te vatten. WILSON, CONKLIN, MEAD e. a. hebben ons hier den weg gewezen.

Van overwegend gewicht is het feit, dat Anneliden (Polychaeten, Oligochaeten, Hirudineeën) en Mollusken in die vroegste ontwikkelingsphasen een treffende eenvormigheid vertoonen en dat bijv. allerwege het moedercellenpaar van de zoogenaamde mesoblaststrooken, binnen welke het coeloom en de metamerie het eerst optreden, op gelijksoortige wijze zijn oorsprong neemt uit één cel, de oudste, onparige mesoderm-moedercel, die behoort tot het 64-cellige klievings-stadium. Zij ligt in het 2e celkwartet van de vegetatieve pool afgerekend, en ontstaat steeds door een scheef links gericht deelingsvlak. De volgende klieving deelt deze cel steeds in een rechter en linker mesodermcel uit welke twee de parige mesodermstrooken ontstaan.

Dit alles keert bij bovengenoemden dierphyla regelmatig weder.

Omtrent de platwormen heeft LANG ons reeds voor twintig jaar uitvoerige gegevens verschaft, die echter niet een geheel aaneengesloten reeks omvatten, zooals dit voor vaststelling der „cell-lineage" noodig is. Zoodanige heeft ons voor eenige jaren (1898) E. B. WILSON voor Leptoplana verschaft (Annals of the New-York Academy of Sciences, vol. XI p. 13). Daaruit mag het volgende worden afgeleid:

1e. dat een reeds door LANG voor Discocoelis afgebeeld celpaar ook bij Leptoplana aanwezig is, hetwelk door MEAD — wel met

recht — vergeleken is geworden met de moedercellen der mesoblaststrooken van Anneliden en Mollusken, *hoewel uit dit celpaar zich bij de beide platworm-geslachten geen mesoblaststrooken ontwikkelen.*

2e. dat, bovendien, bij Leptoplana vier cellen van het tweede celkwartet (van boven afgeteld) tot de moedercellen worden van „larvaal mesenchym", en wel door naar binnen te verhuizen en onder verdere verdeeling gaandeweg het geheele mesoblast van Leptoplana te leveren. Deze oorsprong van het platwormen-mesoblast was ook reeds aan LANG bekend.

3e. dat ook bij Mollusken (Unio, Crepidula), en waarschijnlijk eveneens bij zekere Anneliden (Aricia), naast de twee symmetrische mesoblaststrooken nog een andere bron van mesoblastweefsel, direct vergelijkbaar met den sub 2. genoemde oorsprong van larvaal mesenchym, voorkomt en dat ook deze mesenchymmoedercellen, evenals bij de platwormen, uit cellen die tot het ektoblastkwartet behooren, ontstaan.

4e. dat het dus als uitgemaakt kan beschouwd worden, dat bij Anneliden en Mollusken het mesoblast van tweeërlei herkomst is. [1])

CONKLIN heeft (Bd. XIII, Journal of Morphology, bl. 151) er nadruk op gelegd, dat dus door ieder der vier quadranten mesoblast geleverd wordt, en wel het mesenchym door de mikromeren van het tweede kwartet van A, B en C, de mesodermstrooken door D.

Steeds staat dit laatste verschijnsel in verband met verlenging van het lichaam en met teloblastischen groei, zelfs bij dieren zooals Lamellibranchia en Gastropoda, die anders niet als in de lengte ontwikkelde vormen mogen worden opgevat. Niet ten onrechtte leidde CONKLIN bieruit af, dat het radiaire mesoblast nog een primitiever karakter draagt dan het bilaterale.

Wie nu de boven beschreven overeenstemming in de ontwikkeling van de Polycladen met die van de Anneliden en Mollusken nader overweegt, zal moeten erkennen, dat alleen *die* oplossing bevredigen kan, die in de beide cellen, sub 1 bedoeld, het laatste overblijfsel ziet van de niet meer tot volle ontwikkeling gerakende mesoblaststrooken, met welker verwording zoowel het verdwijnen van coeloom als van duidelijke metamerie hand in hand gaat.

Hen als potentieele moedercellen van zoodanige mesoblaststrooken te willen beschouwen, zou tegen alle bekende wetten der erfelijkheid

---

[1]) Met een enkel woord zij er hier aan herinnerd, dat bij zoogdieren door mij eveneens een dubbele oorsprong van het mesoblast bepleit werd, op grond van het gevondene bij TARSIUS (Verhand. Kon. Ak. v. Wet Amsterdam, dl. VIII, n°. 6, 1902, blz 69) en dat ook ik daaruit heb afgeleid, dat het mesoderm niet aan de beide primaire kiembladen gelijkwaardig is, maar dat KLEINENBERG het terecht als een complex van oorspronkelijk onafhankelijk ontstaande organen gekenschetst heeft.

indruischen, waar in alle andere punten een zoo groote overeenkomst — ook ten aanzien van het mesenchym — tusschen dit 64-cellig stadium en dat van Anneliden en Mollusken bestaat, en waar het geheel onmogelijk zou zijn — zoo men vasthoudt aan de ontwikkelingslijn: Coelenteraten, Ctenophoren, Plathelminthen — om de mesoblaststrooken, die dan toch in de bedoelde cellen opgehoopt moesten liggen, uit bedoelde voorafgegane stamvormen af te leiden. Omgekeerd is het gemakkelijk verstaanbaar, dat een en ander gaandeweg dezen vorm heeft aangenomen in de lange rij van de ons onbekende stamvormen van Anneliden, Mollusken en Polycladen, en dat bij deze laatste en meer nog bij de Ctenophoren, die toch een zoo zeer met de Polycladen vergelijkbare ontogenese bezitten, de rol der mesoblast-moedercellen weder op den achtergrond is geraakt.

Zoo behooren wij dus, vooral ook op grond van hetgeen ons de ontwikkelingsgeschiedenis geleerd heeft, de Plathelminthen als ver teruggegane afstammelingen van Coelomata te beschouwen, en komt ook de strobilatie der door parasitisme nog verder gedegenereerde Cestoden weder binnen het bereik eener verklaring, die zich aan den metameren bouw der ringwormen aansluit.

Hoe de geleidelijke reductie, die van Polychaeten over Oligochaeten en Hirudineeën naar Plathelminthen voert, nog in alle orgaanstelsels haar sporen heeft achtergelaten, zal ik hier niet uitvoeriger ontwikkelen: ik mag die punten als bekend veronderstellen en zal eerlang daarover uitvoeriger berichten.

Dat wij niet met LANG de metamerie der Anneliden uit de pseudometamerie der Turbellariën willen afleiden, behoeft na het voorafgaande geen betoog. Veel liever sluit ik mij bij de reeds in 1881 door SEDGWICK uitgesproken hypothese aan, volgens welke een in de lengte gerekt, actinien-achtig wezen, dat wormvormige vrije beweegelijkheid bezat, het uitgangspunt vormde, waarop cyclomerie in bilaterale symmetrie en lineaire metamerie werd omgezet, zooals thans reeds sommige Actinien tot bilaterale symmetrie neigen.

ED. VAN BENEDEN heeft later (1894), hoewel alleen in eene mondelinge voordracht, die nooit gepubliceerd is geworden, aangeduid, hoe SEDGWICK's beschouwing ook voor de Chordaten pasklaar zou kunnen gemaakt worden. Reeds in 1902 werd door mij in de verhandelingen dezer Akademie het beginsel, volgens hetwelk SEDGWICK's theorie coeloomvorming en metamerie verklaart, ook voor de zoogdierontwikkeling toepasselijk geacht. En de gemakkelijkheid, waarmede het gebied, waarvoor die verklaring gelden zou, zich uitbreidt over Vertebrata en Invertebrata pleit ongetwijfeld ten haren gunste.

Door LANG en HATSCHEK wordt als tegenwerping aangevoerd, dat

een verlengd actinien-achtig wezen ook onparige tentakels en een onparige gastrale afdeeling in de mediaanlinie zou hebben bezeten. Zij zien over het hoofd dat zoodanige onparige mediane coeloomzak reeds niet ontbreekt bij Balanoglossus en dat LANGERHANS („Zeitschr. für wiss. Zool.", Bd. 34, 1880) en GOODRICH (Q. J. MICR SC. vol. 44, 1901) ook een voorste onparige coeloomruimte bij Saccocirrus hebben aangetoond, terwijl verschillende onparige mediane zintuigplekken bij Coelomata zouden kunnen opgesomd worden. De bekende tegenstelling van kopsegment en pygidium tegenover den romp bij de bilateraal metamere Coelomata pleit juist in de richting, waar LANG en HATSCHEK een leemte meenden waar te nemen.

Nieuwvorming van segmenten, bij de cyklomere Coelenteraten nog vrij gelijkelijk verdeeld, doch ook daar reeds variabel, heeft bij de Coelomata uitsluitend nog maar aan het achtereinde plaats en bij velen alleen nog tijdens het embryonale leven.

Indien wij in navolging van E. v. BENEDEN aannemen (zie Verh. Kon. Ak. v. Wet., Amsterdam, dl. VIII, p. 69), dat het stomodaeum van een actinien-achtige stamvorm de voorlooper der chorda dorsalis geweest is, naast en boven welke de zenuwring zich tot een ruggemerg vereenigt, terwijl daar beneden nog samenhang tusschen de stomodeale spleet (de chordaholte) en de gastrale uitbochtingen (coeloomzakken) te constateeren is, dan volgt daaruit, dat de stamvormen der Chordaten in het water vermoedelijk anders georienteerd waren, dan die van de Articulaten, en wel met een verschil van 180°. De mond der Chordata zou dan later als nieuwe vorming zijn opgetreden, zooals ook reeds herhaaldelijk beweerd is geworden. Het is een onbetwistbare vereenvoudiging van onze phylogenetische bespiegelingen, wanneer wij reeds bij zoo vroege stamvormen dit oriënteeringsverschil mogen zoeken en daardoor GEOFFROY ST. HILAIRE's dwaling vermijden, die het omkeeringsproces op veel lateren ontwikkelingstrap verlegde.

Wordt aldus de phylogenese zeer belangrijk verkort, zoo mag ik er aan herinneren, dat zelfs ten aanzien van de vruchthulsels der zoogdieren door mij in bovengenoemde publicatie de mogelijkheid van een gelijksoortige afkorting hunner phylogenese werd aangetoond, door deze hulsels niet, als tot nu toe, zich uit die van reptiliën en vogels ontstaan te denken, maar ze in directen samenhang te beschouwen met larvenhulsels van ongewervelde stamvormen.

In bovenstaande bijeengroepeering van bilateraal symmetrische, coelomatische (resp. hun coeloom weder verloren hebbende) dieren zijn belangrijke phyla (Nemertea, Nematoidea, Prosopygii, Chaetognatha, enz.) buiten bespreking gebleven.

Er ontbreekt nog te veel aan onze kennis van hunne anatomie en ontwikkelingsgeschiedenis om met goed gevolg over hunne juiste plaatsing te kunnen oordeelen.

Wel mag ik hier nog ten aanzien der Nematoden aan toevoegen, dat het mij eene dwaling toeschijnt, de parasitische Nematoden als afstammelingen te beschouwen van degene, die thans vrijlevend in zee- of zoetwater of op het land worden aangetroffen. Al deze laatste zijn veel te eenvormig, dan dat men hier aan archaische stamvormen zou mogen denken. Beter verstaanbaar wordt dit phylum, wanneer men de parasitische als de oudere, primitievere vormen beschouwt en daarentegen de vrijlevende daarvan afleidt. Laatstgenoemde waren dan op te vatten als parasiten die zich secundair aan eene vrije existentie geadapteerd hebben. Vanwaar dan de parasitische Nematoden op hun beurt afkomstig zijn, blijft voorloopig een nog onopgeloste vraag.

Van hetgeen hierboven kort werd samengevat, hoop ik eene meer uitvoerige uitwerking te geven in de zich reeds ter perse bevindende aflevering van het „Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft" (p. 151,) in welk tijdschrift ook LANG's verhandeling, die mij tot het schrijven van dit opstel aanleiding gaf, verschenen is. Het zij mij vergund, daarheen voor meer bijzonderheden te verwijzen.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE spreekt over: „*Regelmatige projecties van regelmatige polytopen.*"

We beschouwen daartoe de drie regelmatige polytopen A_n, B_n, C_n der ruimte R_n met n afmetingen, die achtereenvolgens met het viervlak, den kubus, het achtvlak onzer ruimte overeenkomen, en behandelen, het polytoop B_n met zijn uiterst eenvoudige eigenschappen terzijde latende, eenige bijzondere gevallen van de volgende twee algemeene op A_n en C_n betrekking hebbende stellingen, waarvan het bewijs elders gegeven zal worden.

Stelling I.

„Laat m, naarmate het aantal afmetingen n van R_n even of oneven is, $\frac{1}{2} n$ of $\frac{1}{2}(n+1)$ voorstellen."

„Construeer in m vlakken $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_m$ congruente regelmatige veelhoeken met $n+1$ [of $2n$] zijden; zij ρ de omstraal dier veelhoeken."

„Neem in elk dier vlakken een hoekpunt van den veelhoek tot nulpunt 0 en een bepaalden zin aan, waarin men van dit nulpunt langs den omtrek den afstand tot eenig ander hoekpunt telt."

„Plaats bij de overige hoekpunten de cijfers 1, 2, . . . en wel in dier voege, dat in a_k het cijfer p komt te staan bij het hoekpunt, dat in den in a_k aangenomen zin van het hoekpunt 0 een aantal pk [of $p(2k-1)$] zijden verwijderd is. Of anders gezegd: plaats van 0 af in a_k in den aangegeven zin rondgaande de cijfers 1, 2, . . . zoo, dat men bij het voortgaan tot een volgend nummer telkens $k-1$ [of $2(k-1)$] hoekpunten overslaat. Hierbij herleidt zich dan de veelhoek in a_k, wat de nummering aangaat, tot een regelmatigen veelhoek met $\frac{n+1}{q}$ $\left[\text{of } \frac{2n}{q}\right]$ zijden, waarvan ieder hoekpunt q nummers draagt, zoodra k en $n+1$ [of $2k-1$ en $2n$] den grootsten gemeenen deeler q hebben. En voor oneven n herleidt zich de veelhoek in a_m in dit opzicht tot een lijnsegment ter lengte 2ϱ, dat aan het eene uiteinde de even cijfers 0, 2, 4, . . . en aan het andere de oneven cijfers 1, 3, 5, . . . draagt.”

„Vervang voor oneven n het juist genoemde lijnsegment 2ϱ door een lijnsegment $\varrho\sqrt{2}$, dragende aan zijn uiteinden dezelfde cijfergroepen.”

„Plaats voor even n de m vlakken en voor oneven n de $m-1$ vlakken en het lijnsegment $\varrho\sqrt{2}$ zoo in de ruimte R_n, dat zij in een gemeenschappelijk punt loodrecht op elkaar staan.”

„Dan zijn de $n+1$ [of $2n$] punten P_i dier ruimte, waarvan de projecties op deze m elementen met de met i genummerde hoekpunten samenvallen, de hoekpunten van een regelmatig polytoop A_n met ribbenlengte $\varrho\sqrt{n+1}$ [of C_n met ribbenlengte $\varrho\sqrt{n}$].”

Deze dubbelstelling, waarbij men met betrekking tot de doorloopende bifurcatie „*dit* [of *dat*]” òf steeds het voor de haken geplaatste *dit*, òf steeds het binnen de haken geplaatste *dat* lezen moet, herinnert aan de ontbinding der algemeene beweging in R_n in m componenten, voor even n in m rotaties, voor oneven n in $m-1$ rotaties en een translatie. Deze opmerking is van gewicht met betrekking tot de ontbinding der bij A_n en C_n behoorende groepen van anallagmatische bewegingen.

Stelling II.

„Laten R_{p-1} en R_p twee in een punt loodrecht op elkaar staande ruimten zijn en R_{2p-1} de door hen bepaalde ruimte voorstellen.”

„Neem in R_{p-1} een regelmatig polytoop $\overset{(1)}{A}_{p-1}$, in R_p een regelmatig polytoop $\overset{(1)}{C}_p$ aan, die beide zooals de index (1) aanwijst tot ribbenlengte de eenheid hebben,”

.

.

.

„Nummer de p hoekpunten van A_{p-1} met de cijferparen $(0, p)$, $(1, p+1)$, $(2, p+2), \ldots$ $(p-1, 2p-1)$ en ken aan elk der $2p$ hoekpunten van C_p een der cijfers $0, 1, 2, \ldots 2p-1$ toe onder de voorwaarde, dat de p diagonalen aan de uiteinden weer de cijferparen $(0, p)$, $(1, p+1)$, $2(p+2), \ldots (p-1, 2p-1)$ dragen."

„Dan zijn de $2p$ punten P_i van R_{2p-1}, wier projecties op R_{p-1} en R_p met de gelijke nummers dragende hoekpunten van A_{p-1} en C_p samenvallen, de hoekpunten van een regelmatig polytoop $A_{2p-1}^{(\sqrt{2})}$ met ribbenlengte $\sqrt{2}$, dat zich op R_{p-1} volgens twee saamgevallen $A_{p-1}^{(1)}$ en op R_p volgens een $C_p^{(1)}$ projecteert."

Door deze eenvoudige stelling is men in staat het bewijs van stelling I voor het polytoop C_n uit dat voor het polytoop A_n af te leiden. Door herhaalde toepassing ervan vindt men:

„Een $A_{2^q-1}^{(\sqrt{2^{q-2}})}$ der ruimte R_{2^q-1} kan zich op een bepaald stelsel onderling rechthoekige ruimten R_{2^q-1}, $R_{2^q-2}, \ldots R_4, R_2, R_1$ respectievelijk volgens een $C_{2^q-1}^{(\sqrt{2^{q-3}})}$, twee samengevallen $C_{2^q-2}^{(\sqrt{2^{q-4}})}$, ... 2^{q-3} samengevallen $C_4^{(\sqrt{2})}$, 2^{q-2} samengevallen vierkanten $C_2^{(1)}$ en 2^{q-1} samengevallen lijnsegmenten $C_1^{(1)}$ projecteeren".

Dierkunde. — De Heer WEBER doet mededeeling over enkele resultaten der Siboga-Expeditie.

Met verwijzing naar de 15 tot heden verschenen monographieën van het werk, waarin de zoölogische, botanische, geologische en oceanographische resultaten der expeditie worden bekend gemaakt, noemt spreker als meest in het oog loopend resultaat, dat reeds verkregen werd, de onverwacht belangrijke vermeerdering van voor de wetenschap nieuwe soorten.

Dit blijkt uit de volgende voorbeelden:

De expeditie verzamelde 109 species van holosome Ascidiën, daarvan zijn 61 nieuw.

Van 184 Holothuriën zijn 78 nieuw.

Van 151 Diepzee-Ophiuren zijn 112 nieuw.

Van 75 Diepzee-koralen zijn 38 nieuw.

Van 50 Sipunculiden zijn 29 nieuw.

Van 119 Echiniden zijn 31 nieuw. Hierbij dient in aanmerking

te moeten worden genomen, dat het geheele aantal recente Echiniden niet veel boven 300 soorten bedraagt en na de expedities van de „Challenger" en van de „Blake" weinig is toegenomen. De verhouding van 31 nieuwe soorten is altijd nog opmerkelijk gunstig als men in aanmerking neemt, dat de Valdivia-Expeditie slechts 7 nieuwe soorten buit maakte,

Van Chrysogorgidae, waarvan in 't geheel slechts 41 soorten bekend waren, werden 21 soorten verzameld waaronder 15 nieuwe.

Van de belangrijke afdeeling der Solenogastres waren geen vertegenwoordigers uit den Archipel, en uit het geheele Tropengebied sedert 1898 slechts 2 soorten bekend; de Siboga vond 12 soorten.

Ook van planktonische organismen zijn reeds twee afdeelingen bewerkt. Uit den aard der zaak hebben deze eene meer universeele verspreiding; desniettemin leverde de eene: de Scyphomedusen onder 21 soorten 4 nieuwe en meerdere nieuwe varieteiten op; en van 10 verzamelde Ctenophoren, waren 5 nieuw.

De opmerkelijke uitkomst, dat, bij het betrekkelijk geringe aantal van groepen van dieren, die tot heden eerst definitief konden beschreven worden, de vangst voor de helft of voor een derde nieuwe soorten bevat, schijnt vrijwel regel te zijn ook voor de overige groepen, die nog in bewerking zijn. Hierbij is niet gelet, hoe talrijk onder de vroeger reeds beschreven soorten degenen zijn, die nog niet uit den Archipel bekend waren.

Op zich zelve beschouwd zou deze toename in quantiteit niet zoo bijzonder belangrijk zijn. Ontegenzeggelijk heeft echter de vermeerdering onzer kennis omtrent de verscheidenheid van vormen, die bij eene bepaalde natuurlijke afdeeling van dieren behooren, groote beteekenis. Daarbij komt, dat wij door het Siboga-materiaal voor het eerst een omvattend inzicht krijgen in de marine fauna van den Archipel, die aan waarde wint, omdat bij het verzamelen nauwkeurig gelet werd op de vertikale verspreiding, op den aard van den bodem en op oceanographische factoren, die eveneens deel uitmaken van de levensvoorwaarden der organismen.

Deze faunistische kennis is ook van beteekenis voor vragen, die buiten het bereik der zoölogie vallen, maar van haar licht mogen verwachten.

Ter illustratie zij slechts op enkele punten gewezen.

Niet alleen onder de land- en zoetwaterdieren, ook onder de litorale zeedieren zijn vormen, die èn volwassen èn gedurende hun larveleven in hun verspreiding beperkt worden door uitgestrekte watervlakken. Deze vormen voor hen onoverkomelijke barrières. Hun verspreiding, heden evenzeer als in een ver verleden, is slechts moge-

lijk langs de kusten. Komen zij dus tegenwoordig op ver verwijderde, door wijde deelen der zee gescheiden kusten voor, zoo is dit niet anders te verklaren als door vroegeren samenhang van de thans gescheiden kustgebieden. Studie van de litorale fauna van den Archipel leert, dat deze een onderdeel is van een indo-pacifisch faunengebied, dat zich van Oost-Afrika tot aan de Fidji-Eilanden uitstrekt en in verband met andere feiten getuigenis aflegt van het vroegere bestaan van een indo-pacifischen continent. Vermoedelijk zonk dit continent eerst in tertiairen tijd weg, waarmede de pacifische en indische Oceaan allengs zijn hedendaagsche contouren kreeg.

Litorale vormen, zooals b. v. zekere soorten van krabben; sessiele dieren: zooals koralen en Tunicaten, wier larven niet bestand zijn tegen transport over uitgestrekte watervlakken, leveren dus bewijsstukken, die meehelpen de vroegere configuratie der aardschors te leeren kennen.

Er is hierbij geen sprake van het sino-australische continent van NEUMAYER. Integendeel, evenals enkele anderen heb ook ik getracht, gedeeltelijk aan de hand van uitkomsten der Siboga-expeditie, tegen dit gesupponeerde jurassische continent op te komen. Intusschen heeft de bewerking van het Siboga-materiaal nieuwe bewijzen in die richting geleverd.

Uit het onderzoek der diepzeekoralen door ALCOCK is gebleken, dat deze 2 in hun voorkomen gescheiden groepen vormen. De eene reikt slechts tot ongeveer 150 M. diepte, is dus gebonden aan warmer water; de andere omvat vormen uit het koude water der groote diepten, die uitgesproken verwantschap vertoonen met recente koralen uit den noord-atlantischen Oceaan en met koralen uit het tertiaire mediterrane bekken. In tegenstelling met echt abyssale vormen met ruime verspreiding, zijn die der eerstgenoemde groep als meer lokale, tropische vormen te beschouwen, die als het ware pas bezig zijn doortedringen in grootere diepten.

Vooral is nadruk te leggen op die soorten, die ook reeds bekend zijn uit het Tertiair van Zuid-Europa, te meer omdat ook in andere afdeelingen het recente voorkomen in den archipel van vormen, die fossiel uit Zuid-Europa bekend zijn, waarschijnlijk wordt.

Deze resultaten vallen geheel in de lijn van beschouwingen, waartoe de geologie, onder leiding van SÜSS gekomen is, beschouwingen waartoe ook de studie der centraal-atlantische en indische vischfauna leidt. Bedoeld is de opvatting, dat een groote Middenlandsche Zee bestond, die van af den golf van Mexico door de hedendaagsche Middenlandsche Zee, dwars door Indië, daar waar thans de Himalaya zich verheft, tot ver in den Archipel zich uitstrekte. De genoemde

koralen, voorts visschen en andere vormen zooals Scaphopoden zijn dan relicten uit dien uitgestrekten oceaan, die in zijn oostelijk gedeelte vermoedelijk tot in het Tertiair bleef bestaan terwijl tijdens het Krijttijdperk de afsluiting naar het westen gedeeltelijk begon. Daarmede werd de gelegenheid geopend tot het ontstaan van een indo-pacifisch fauna-gebied. Dat aan de characteriseering daarvan ook diepzee-vormen kunnen deelnemen, blijkt uit de studie der Diepzee-Ophiuren der Siboga-expeditie. KOEHLER vond, dat zij samen met die uit den indischen Oceaan en uit het westelijke deel van den pacifischen Oceaan eene Ophiuren-Fauna vormen die zich kenmerkt, door het ontbreken van atlantische en oost-pacifische typen.

Wellicht is het niet voorbarig thans reeds de meening uit te spreken, dat dergelijke, voor het indo-pacifische gebied kenmerkende soorten, historisch gesproken, van jongeren oorsprong zijn.

Voor de historische geologie is het van beteekenis, te weten welke de maximale en minimale diepten zijn, waarin eene diersoort optreedt. Men heeft dan ook reeds getracht tabellarische overzichten omtrent zulke gegevens samen te stellen. Het Siboga-materiaal werpt nieuw licht op de zoog. bathymetrische energie van vele soorten, juist omdat met opzet verzameld werd in intermediaire diepte.

Van een aantal vormen, die te boek stonden als bewoners van groote diepte, blijkt thans, dat zij ook in veel minder diepe waterlagen kunnen leven. Het vermogen van enkelen, om in verschillend groote diepte te leven, niettegenstaande de verscheidenheid der daaraan beantwoordende levensvoorwaarden is opmerkelijk. De kroon spant de nieuwe diepzee-koraal: Deltocyathus lens, die tusschen 390 M. en 4914 M. aangetroffen werd.

Eene bathymetrisch wijde verspreiding hebben voorts een aantal diepzeekoralen zooals: Deltocyathus magnificus (15—522 M.), Bathyactis Sibogae (522—1914); Bath. stephana (69—1301).

Het gelijke verschijnsel vertoonen verschillende diepzee-Ophiuren en SLUITER heeft uit het Siboga-materiaal aangetoond, dat de diepzeevormen der aspidochirote Holothurieën, waarvan algemeen ongeveer 2000 M. als bovenste grens werd aangenomen, reeds in veel geringere diepte worden aangetroffen. De bovenste grens moet tot 1000, zelfs tot 500 M. diepte worden teruggebracht. De grens der diepzee-Holothurieën ligt dus veel hooger, dan men vroeger meende en dat zullen ook andere afdeelingen leeren.

Onder de opmerkelijke vondsten in deze richting behoort ook, dat SLUITER onder Siboga-Echiuridae eene soort van Hamingia uit 4391 M. diepte aantrof, die specifiek nauwelijks verschilt van Hamingia arctica, bekend uit het ondiepe water der arktische zeeën.

Uit het bovenstaande blijkt, dat de zoölogische resultaten der Siboga-expeditie licht werpen ook op gebieden, die buiten de zoölogie liggen. Voortgezet onderzoek van het rijke materiaal zal voorzeker nog rijkeren oogst afwerpen, waarop bij een volgende gelegenheid gewezen zal worden even als op de oceanographische resultaten.

Anthropologie. — De Heer Bolk doet eene mededeeling over: „*De verspreiding van het blondine en brunette type in Nederland.*"

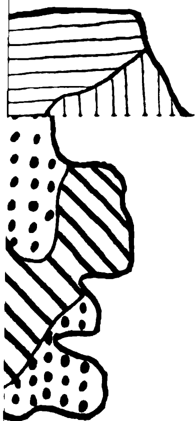
Deze mededeeling is de eerste betreffende een systematisch onderzoek der physische anthropologie van de bewoners van Nederland, en heeft ten doel eene korte uiteenzetting van de verhouding waarin, in de verschillende streken van ons land, donkere en lichte oogen gemengd voorkomen.

Het statistisch materiaal waaraan de na te melden resultaten ontleend zijn, werd verkregen door een onderzoek bij scholieren, die voor het gezegde doel te prefereeren zijn boven soldaten. Aan de hoofden van bijna alle openbare en bijzondere scholen in ons land, (pensionaten en private scholen uitgezonderd) werd daartoe met een begeleidende toelichting een kaart ter beantwoording toegezonden van de volgende samenstelling:

Provincie .... **Gemeente** .... | **Nummer** ....

HAARKLEUR.	KLEUR DER OOGEN.				TOTAAL
	BLAUW a.	GRIJS b.	BRUIN c.	BR.-GROEN d.	
BLOND 1.	......of......%	......of......%	......of......%	......of......%	......of......%
BRUIN 2	......of......%	......cf......%	......of......%	......of......%	......of......%
ROOD 3.	......of......%	......of......%	......of......%	......of......%	......of......%
ZWART 4.	......of......%	......of......%	......of......%	......of......%	......of......%
TOTAAL	......of......%	......of......%	......of......%	......of......%	
	Te zamen ....of..........%		Te zamen ....of..........%		

Bijzondere opgaven betreffende ISRAELITISCHE Leerlingen.



De inrichting dezer kaart was gebaseerd op een voorafgegaan persoonlijk onderzoek van ongeveer 5000 scholieren.

Het aantal verzonden kaarten bedroeg 4189, waarvan ongeveer 3400 werden terug ontvangen. Hier past een woord van hulde en dank aan het onderwijzend personeel — zoo mannelijk als vrouwelijk — der lagere scholen in Nederland, dat met zoo groote bereidwilligheid aan het tot hen gerichte verzoek heeft willen voldoen. Dank zij hunne zoo algemeene medewerking is het mij mogelijk geworden ook voor Nederland een anthropologische kaart te ontwerpen, die voor de groote meerderheid der Europeesche naties reeds bestaat. Door hun samenwerking is een belangrijke bijdrage geleverd tot de physische Anthropologie der Nederlandsche bevolking.

Het totale aantal der onderzochte schoolkinderen bedraagt 477200, niet medegeteld de Israëlitische kinderen, die in deze mededeeling buiten beschouwing blijven.

Men kan bij het in kaart brengen der statistische gegevens twee wegen volgen. Men kan daarbij de staatkundige of eenigerlei administratieve indeeling van het land als grondslag nemen, daarbij dan de gebieden zoo klein mogelijk nemend, b.v. de kantons der rechterlijke indeeling. Deze methode is tot nu toe bijkans zonder uitzondering gevolgd, en hoewel ik niet ontkennen mag dat bij groote landen, en bij een niet zoo sterk gemengde bevolking als in Nederland, deze methode zeer bevredigende resultaten geeft, verliest toch een op deze wijze samengestelde kaart veel van haar natuurlijk karakter. Bij een zoo gemengde bevolking als in ons land heeft men met twee beginselen rekening te houden, in de eerste plaats met de elementen waaruit de bevolking in haar geheel blijkt gemengd te zijn, en in de tweede plaats met de oorzaken waardoor hier een verdringing van het eene element door het andere plaats gegrepen heeft, daàr een geleidelijke ineenvloeiing tot stand kwam, elders weer een scherpe afscheiding zelfs in een beperkt gebied tusschen beide bleef bestaan. De kennis van zulke details — en juist door het aantoonen van deze verkrijgt de physische anthropologie van een volk een natuurlijken achtergrond — gaat grootendeels verloren, wanneer men bij de cartographie van conventioneele grenzen gebruik maakt.

De tweede methode is wel omslachtiger, maar levert veel leerzamer resultaten, men kan n. l. bij het samenstellen van de kaart statistisch-anthropologische grenzen trachten te vinden. Wat ik daarmede bedoel blijke uit de toelichting van de wijze waarop de bijgevoegde kaart is geconstrueerd. Als grondslag daartoe dienden mij kaarten op groote schaal, van elk onzer provincies, bevattende alle plaatsen waarheen kaarten ter beantwoording waren gezonden. Bij

elke gemeente plaatste ik nu de opgave of opgaven van het percentage bruinoogigen, zooals dit uit de terug ontvangen kaarten bleek. De persoonlijke opvattingen over de grijze of blauwe kleur der oogen loopen zoo ver uiteen, dat ik mijn aanvankelijk voornemen om van de verbreiding van elk der vier op de vraagkaart genoemde oogkleuren een cartographische voorstelling te geven, moest laten varen; de individueele opvattingen over het begrip donker oog (dat is bruin en zijn verschillende nuances) en licht oog (dat is blauw en grijs en hun verschillende schakeeringen) wijken daarentegen zoo weinig uiteen, dat deze verhouding zich betrekkelijk gemakkelijk liet in kaart brengen. Nadat ik nu bij alle plaatsen eener provincie de procentsgewijze verhouding der brunetten had geplaatst, trachtte ik de verschillende gebieden af te grenzen, waar deze verhoudingen schommelden tusschen 10 à 15 %, tusschen 15 à 20 % enz. Deze methode is zeker de meest juiste, daar zij op de statistisch anthropologische gegevens zelve berust, en heeft menig detail doen te voorschijn komen, dat bij het gebruik maken van conventioneele grenzen was verloren gegaan en dat voor de beoordeeling der samenstelling onzer bevolking van 't grootste belang is.

Gaat men nu in 't algemeen de feiten na, zooals deze in de bijgevoegde kaart tot uitdrukking komen, dan blijkt dat het brunette type in de verschillende onderdeelen van ons land een zeer wisselend onderdeel der bevolking uitmaakt. Naar de zuidelijke grens neemt in 't algemeen dit type toe. Het sterkst zijn de brunetten in de minderheid in de provincie Friesland, hoewel ook hier nog geen aaneengesloten gebieden konden worden omgrensd, waar zij minder dan 10% der bevolking uitmaken. Wel was dit in meerdere gemeenten het geval, evenals in het Noordwestelijk deel van Noord-Holland, doch deze vormden geen aaneengesloten geheel. Het talrijkst is het brunette type vertegenwoordigd in Zeeland, Limburg en een deel van N.-Brabant waar zij gemiddeld 40 %, in meerdere gemeenten meer dan 50 % der bevolking uitmaken. De toeneming van het brunette type in zuidwaartsche richting geschiedt nu volstrekt niet geleidelijk. Op zeer onregelmatige, schijnbaar wettelooze wijze zijn brunettenrijkere zonen tusschen brunetten-armere verspreid.

Soms is het percentageverschil tusschen twee aan elkander grenzende gebieden aanzienlijk, zoo b.v. in 't Noorden van Noord-Holland waar eene zone met 30 % brunetten, (de kustzone) grenst aan eene met 10 %, of in Zuid-Holland, waar westelijk van Leiden twee gebieden, een met 15 % een ander met 35 % brunetten direkt aan elkander grenzen. Ook in Gelderland vindt men dergelijke verhoudingen b. v. aan de Zuid-Oostgrens, waar een gebied met 15 %

brunetten slechts door een geringe landsgrens gescheiden is van een gebied met 40 %. In 't algemeen treft men deze groote verschillen alleen in de middenstrook van ons land aan. In de provincies Groningen, Friesland, Drenthe en Overijsel bedraagt het verschil tusschen twee aangrenzende zonen hoogstens 10 %, in Zeeland en Limburg slechts 5 %.

In den overgang van het brunettenarme naar het brunettenrijke gebied bestaat een merkwaardig verschil tusschen de Oostelijke en Westelijke helft van ons land. Vervolgt men onze Oostgrens van 't Noorden naar 't Zuiden dan ziet men dat in Groningen, Drenthe, Overijsel en een deel van Gelderland gebieden met 10, 15 of 20 % brunetten elkander afwisselen. Deze brunettenarme bevolking strekt zich uit tot waar het zoogenaamde „Rijk van Nijmegen" de landgrens vormt. Hier vormen de brunetten vrij plotseling 40 % der bevolking, en deze verhouding zet zich verder met geringe wijziging door geheel Limburg voort. In het Oosten bestaat dus een vrij plotselinge overgang van een brunettenarme in een brunettenrijke bevolking. Geheel anders is het nu bij de westelijke zeeprovincies. Zondert men de op de kaart vooral in N.-Holland zoo scherp te voorschijn tredende kuststreek met haar merkwaardig hoog brunettengehalte uit, dan vindt men een geleidelijke toeneming van een zone met 10 % brunetten in 't Noord-Westen van Noord-Holland, tot de Zeeuwsche eilanden met gemiddeld 40 % bruinoogigen.

In zijn opbouw, uit brunetten en blondinen, vertoont de bevolking van ons land, de geringe uitgestrektheid hiervan in aanmerking genomen, verhoudingen zooals zij bij geen enkel ander volk in Europa voorkomen. En waar RIPLEY in zijn standaardwerk: "The Races of Europe" voor eenige jaren op grond van de betrekkelijk weinige gegevens, die hem ten dienste stonden, reeds schreef: "the Anthropology of this little nation is of exceeding interest", daar zou hij zeker met nog meer nadruk deze uitspraak hebben gedaan, indien hem de verspreiding van het brunette en blondine type in ons land ware bekend geweest.

Waar zulke markante verschillen bestaan, daar is een critiek en interpretatie der feiten aantrekkelijk en loonend. Zulk een critiek moet uitgaan van de oorzaken, die de structuur van de bevolking van een land als het onze bepalen. Ik zal in deze mededeeling slechts den invloed van drie hoofdoorzaken kortelijks nagaan, n.l. die van historischen, tellurischen en psychologischen aard.

De geschiedkundige invloeden zijn van verschillend karakter, ik zal mij beperken tot de meer algemeen historisch anthropologische invloeden, andere als kolonisatie, immigratie en de evenzoo aan deze

groep verwante sociaal-economische oorzaken — die alle meer in lateren tijd hun invloed deden gevoelen, blijven hier buiten bespreking.

Het westelijk gedeelte van Europa wordt volgens de tegenwoordig vrij algemeen gangbare opvatting door drie rassen bewoond: het mediterrenische ras, het alpine ras en het teutonische ras. Het eerste omwoont het bekken der Middellandsche zee, is het overheerschende ras in Italië en Spanje en is in physisch anthropologischen zin gekenmerkt door geringe lichaamslengte, bruine tot zwarte oogen en haar, donkere huid en lang hoofd. Het teutonische ras bewoont het Noordelijker gedeelte van Europa, vormt in Noorwegen, Zweden en Denemarken de overgroote meerderheid der bevolking en breidt zich verder uit over de laagvlakten van Duitschland, en komt ook hier en daar in Engeland nog vrij zuiver voor. De benaming teutonische ras verdringt langzamerhand die van Germaansche ras. De physische kenmerken hiervan zijn: aanzienlijke lichaamslengte, blauwe oogen, blanke huid, blond haar, lang hoofd. Tusschen het mediterrenische en het teutonische ras breidt zich het alpine ras uit. Dit vormt de meerderheid der bevolking in Zwitserland, de zuidelijke staten van Duitschland, den Elsas, Luxemburg, Frankrijk met uitzondering der Baskische provinciën en Normandië, vormt voorts een aanzienlijk onderdeel van de bevolking van België, bewoont bijkans uitsluitend Ierland, en is ook in Groot-Brittanië sterk vertegenwoordigt. De physische kenmerken van dit ras zijn: een lichaamslengte, het midden houdend tusschen die van het teutonische en het mediterrenische ras, bruine oogen, donker haar, meer gepigmenteerde huid, en, in onderscheiding der beide voorgaande rassen, een rond hoofd en kort gezicht. Lang vóór het begin onzer jaartelling was het gebied van het alpine ras in Europa veel uitgebreider, daar toen toch het teutonische ras vermoedelijk tot Zweden en Noorwegen beperkt was. Geheel Duitschland, Denemarken, België, Nederland en Engeland was eens door dit rondhoofdige, bruinoogige ras, de vermoedelijke bouwers der megalithische graven, bewoond, terwijl ook de sporen van hun oorspronkelijk verblijf in Zweden en Noorwegen niet ontbreken. Van uit deze landen echter heeft zich het teutonische ras allengs in zuidelijke richting uitgebreid, het alpine ras voor zich uitdrijvend, deels dit verdelgend, deels dit onderwerpend en er zich daarna mede vermengend. Zoo vond Caesar in Zuid- en Midden-Gallië een bevolking die vrij zuiver tot het alpine ras behoorde, in Noord-Gallië een gemengde bevolking, om in de taal van Caesar en Tacitus te spreken Galliërs met Germanen gemengd, of om de gangbare anthropologische terminologie toe te passen, een mixtum van het alpine en het teutonische ras, en eindelijk trof hij in ons land

in de Frisii een vrij zuivere tot het teutonische ras behoorende stam aan. Met opzet noem ik, om redenen die ik hier niet nader ontvouwen kan, de Bataven en Kaninefaten niet als zoodanig. Als grens tusschen Germanen en Galliërs wordt, zooals bekend is, in 't algemeen door Caesar de Rijn beschouwd.

De vraag nu in hoeverre de beide genoemde rassen, het teutonische en het alpine, thans Nederland bevolken, wordt in beginsel door ons onderzoek beantwoord. Het teutonische ras overweegt, maar, door ons geheele land verspreid, zij het dan ook in zeer wisselende verhouding komen alpine elementen voor. Wat echter a priori niet verwacht werd, is het hooge percentage aan alpinen dat men in ons land aantreft. Wel was het veelvuldig voorkomen van brunetten in Zeeland van algemeene bekendheid, en werd — zeer ten onrechte — aan Spaansch bloed toegeschreven, doch het feit dat in deze Noord-Brabant en Limburg met Zeeland parallel gaan, en dat zelfs zoo noordelijk als de kuststrook van Noord-Holland nog meer dan 30 % brunetten voorkomen, geeft op de samenstelling en ethnologische beteekenis van ons volk een andere kijk dan men tot nu toe had. Men kan de opmerking maken dat één enkel physisch kenmerk nog niet voldoet om de bewoners van een streek tot een bepaald ras, in casu de brunetten tot het alpine ras te brengen. Daarom lasch ik hier de opmerking in, dat brunettenrijkdom, rondhoofdigheid en korte gestalte in ons land gepaard gaan. Voor Zeeland is de rondhoofdigheid (brachycephalie) der bevolking geconstateerd door SASSE en DE MAN, voor Noord-Brabant beschik ik over nieuwe onderzoekingsgegevens, waaruit mij blijkt, dat de bevolking dezer provinciën bijna even rondhoofdig is als die in Zeeland en voor wat de lichaamslengte betreft zij medegedeeld dat uit cijfers, indertijd door ZWAARDEMAKER medegedeeld, blijkt dat de recruten uit N.-Brabant de geringste lichaamslengte bezitten. Voor wat de kuststreek van Noord-Holland betreft, heeft reeds LE FRANK VAN BERKHEY en later LUBACH de opmerking gemaakt dat de physische eigenschappen der duinstreekbewoners van N.-Holland zoo zeer afwijkt van de eigenlijke Westfriezen; de eersten zijn, zooals LUBACH zegt „kleiner, breeder van schouders en men vindt er meer breede en korte rond ovale gezichten onder. Deze opmerkingen mogen voorloopig volstaan om de verwantschap van de brunettenbevolking van ons land, tot het alpine ras aan te toonen.

De uitkomsten van het anthropologisch onderzoek zijn niet geheel in overeenstemming met de bij Linguisten en Historici gangbare meeningen.

Het begrip „Keltische volken" is een dat vooral bij Ethnologen en

Historici tot heel wat begripsverwarring heeft aanleiding gegeven. Ik zal daarop te dezer plaatse niet ingaan, doch alleen er op wijzen dat waar de Ethnoloog of Linguist spreekt van een Keltische stam hij in 't algemeen hetzelfde bedoelt als wanneer de Anthropoloog spreekt van een alpine stam. De Kelt was dus bruinoogig, rondhoofdig, middelmatig lang. Ik zal nu, omdat deze uitdrukking meer algemeen bekend is, in 't vervolg niet meer spreken van een alpine stam, doch van een Keltische, en evenzoo zal ik om dezelfde reden in plaats van de uitdrukking teutonische stam te gebruiken, spreken van een Germaanschen stam.

De Historici en Linguisten stemmen nu met elkander overeen in de meening dat ons land aanvankelijk geheel door Kelten bewoond was. Het feit dat al onze groote rivieren, Rijn, Maas, Waal, IJsel, voorts de oudst bekende plaatsen, Lugdunum Batavorum, Noviomagum, Keltische namen dragen, zijn afdoende bewijzen daarvoor. In dit opzicht bestaat er dan ook tusschen Historici en Linguisten ter eene en den Anthropoloog ter andere zijde een volmaakte overeenstemming. Niet alzoo echter in een verdere opvatting. Bestudeert men Blok's Handboek over de Geschiedenis van ons volk, Blink's Aardrijkskunde van Nederland, Lubach's standaardwerk: de Bewoners van Nederland of Johan Winkler's Nederduitsch en Friesch Dialecticon dan blijkt het dat deze schrijvers eenstemmig zijn in hun oordeel dat die oorspronkelijke bewoners, die Kelten, om de eigen uitdrukking van Blok te gebruiken, uit ons land „spoorloos" verdwenen zijn. Eerst door de van het Noorden opdringende Friezen, in een later tijdperk door de invasie in het Oosten van ons land van de Saksen en Franken, twee Germaansche stammen, zou de bevolking van ons land van oorspronkelijk Keltisch, tenslotte Germaansch zijn geworden. Tegen deze opvatting nu moet ik mij op grond der anthropologische feiten met alle kracht verzetten. Alleen de overweging reeds dat, afgezien van de Israëlieten, gemiddeld ongeveer $^1/_3$ onzer geheele bevolking bruinoogig is, is met de uitspraak dat het Nederlandsche volk een Germaansche (teutonische) bevolking is, in strijd. Doch er is meer en wel een feit van verrassende beteekenis. Caesar trok in ons land de grens tusschen de Galliërs, alias Kelten, en de Friezen — dat zijn dus Germanen — langs den Rijn. En wanneer men in verband met dit feit, de anthropologische verhoudingen in de Oostelijke helft van ons land beschouwt, dan ziet men dat thans nog de toestand dezelfde is als in Caesar's tijd. Juist daar, waar de Rijn in ons land valt, ligt nog de grens tusschen het brunettenrijke en het brunettenarme deel onzer bevolking. Nog thans vindt men in Limburg, Brabant en Zeeland, gemiddeld meer dan 40°/₀ brunetten,

in den achterhoek van Gelderland nog geen 20°/₀. Het is er dus verre van, dat de Kelten uit ons land spoorloos verdwenen zouden zijn, men vindt hen nog thans waar CAESAR hen vond, zij het dan ook in hooger mate met Germanen gemengd, dan dit reeds voor 1900 jaar het geval was.

Terloops wil ik er op wijzen, dat de kuststrook van Noord- en Zuid-Holland, dat is dus het vermoedelijke land der Kaninefaten, zich zooals reeds gezegd is, door een hoog brunettengehalte kenmerkt, en dat ditzelfde geldt voor de Insula Batavorum. Ik beperk mij hier tot het konstateeren dezer beide feiten, die zeker te denken geven. — „Friezen, Saksen en Franken, zijn de factoren geweest waaruit de Nederlandsche bevolking is ontstaan", zegt de historicus; het Friesch, het Saksisch, het Frankisch zijn de dialecten die in ons land gesproken worden, luidt het oordeel van den linguist, waarbij dan het laatste weer in Oost en West frankisch wordt gesplitst. Kelten en Keltisch wordt dus door beiden geëlimineerd. Ik moet echter opmerken dat in dit opzicht Prof. TE WINCKEL een ruimer opvatting heeft, daar deze voor sommige streken van ons land, en zeer opmerkelijk juist voor die, waar men een brunettenrijke bevolking aantreft, vermeent een Keltischen invloed te mogen aannemen. Moet nu het Keltisch dialect als een vierde worden toegevoegd? Het antwoord hierop is aan den linguist, maar toch komt het mij voor dat de resultaten van het anthropologisch onderzoek niet zullen nalaten invloed op de opvattingen der linguisten uit te oefenen. Wanneer men toch nagaat waar het Frankische dialect gesproken wordt, dan vindt men dat de zone waar de linguist zijn Frankisch dialect aantreft overeenkomt met het gebied waar de anthropoloog zijn Kelten terug vindt. En ik geloof dan ook van mijn standpunt den linguist in overweging te mogen geven, om het Frankisch dialect te beschouwen als een Germaansche taal gesproken met een Keltischen mond.

Tegenover de anthropologische feiten zal echter ook de historicus een concessie moeten doen. En wel deze, dat hij in 't vervolg het Nederlandsche volk niet meer kortweg definieert als een Germaansche bevolking, maar als een volk van Kelto-Germaanschen oorsprong, met een verhouding der beide elementen als van 1 : 2.

Het resultaat van het physisch anthropologisch onderzoek in ons land ligt in dat opzicht volkomen in de lijn der historische ontwikkeling der anthropologie van den jongsten tijd. De systematisch doorgevoerde onderzoekingen toch der latere jaren hebben tot hoofdresultaat gehad, dat de Zuidgrens van het Germaansche ras meer naar het Noorden verlegd is.

Tot zoover de beteekenis der te voorschijn gekomen feiten uit een

algemeen historisch anthropologisch oogpunt, waarbij uit den aard der zaak slechts een hoofdlijn in den opbouw onzer bevolking kon worden aangeduid. Onder de verschillende oorzaken, die de details in de constructie bepalen nemen de tellurische een zeer voorname plaats in. Ook in dit opzicht behoort ons land zeker tot een der meest belangwekkende, daar het verband tusschen bodem en bevolking hierin op velerlei wijze aan het licht treedt. De zoo wisselende gesteldheid van onzen bodem, vooral in verband met de dikwijls plotselinge overgangen van vruchtbaren in onvruchtbaren grond, speelt in de samenstelling van ons volk een groote rol.

Een paar voorbeelden ten bewijze hiervan.

In Noord-Holland treft men een anthropologische grens tusschen een brunettenrijke en een brunettenarme bevolking, die met de duingrens samenvalt. De bevolking der duinstreek, de Kennemerlanders, (Kaninefaten?) moge verwant zijn aan die van West-Friesland en Waterland — het is niet eenzelfde type. Niet alleen uit het hooge brunettengehalte der Kennemers blijkt dit, doch ook uit lichaamslengte, hoofdvorm (LE FRANK van BERKHEY) en dialect (JOHAN WINKLER). De Kennemer nadert veel meer tot het Keltische type, terwijl vooral de Westfries meer het vrij zuiver Germaansche type vertegenwoordigt. De oorzaak, dat een menging in deze streek slechts onvolledig tot stand kwam, is niet moeilijk te gissen. In 1400 bestond deze provincie nog uit een strook vast land — de duinstreek, en een aantal meren door smalle landstrooken gescheiden, in verband waarmede in beide gebieden de bevolking verschillend bedrijf uitoefende; de Kennemers, de oudste bewoners, waren landbouwers, de tusschen de meren wonenden — ingedrongen Friezen, visschers. Het bedrijf nu, in zooverre het afhankelijk is van den bodem, is een gewichtige factor bij de menging eener bevolking. De man zoekt zich een vrouw die in zijn bedrijf opgeleid is, die hem daarin behulpzaam zijn kan. Afgezien van de vijandelijke gezindheid die steeds bestaat tusschen oorspronkelijke bewoners en een ingedrongen bevolking in een streek, en die een menging tegengaat, zal in Noord-Holland zeker een tijdlang het verschillend bedrijf mede die samenvloeiing van beide bevolkingsgroepen hebben tegengegaan. Later, toen Noord-Holland grootendeels ingepolderd was, kwam nog een tweede factor daarbij. Op den nieuw aangewonnen, vruchtbaren bodem ontstond een bevolking van gegoede, veeteelt of groot landbouwbedrijf uitoefenende personen, het vermogen nam hier toe, terwijl de bevolking der duinstreek, tuinbouw of klein landbouwbedrijf, uitoefenend arm bleef. Het verschillend bedrijf vormde nu zoo mogelijk een nog scherper afscheiding, maar ook het verschil in vermogen speelde van nu aan een niet te onderschatten rol.

Nog een tweede voorbeeld wil ik noemen, ten bewijze dat een plotselinge overgang van vruchtbaren in onvruchtbaren grond een vermenging der bewoners tegengaat. In 't noorden van Utrecht liggen in de vruchtbare Eempolders, ten deele op Zuiderzeeklei de dorpen Spakenburg, Bunschoten, Eemnes buiten, Eemnes binnen en gedeeltelijk Blaricum. Rondom is deze streek aan de landzijde door zandgrond ingesloten. Ook hier valt weer een anthropologische grens en een geologische samen. De bewoners der genoemde dorpen, blijkbaar uit een Friesche kolonisatie ontstaan, onderscheiden zich van hun omgeving door hun zeer laag brunetten gehalte en zeer blond haar. Dit blijke uit de volgende gegevens. In de genoemde dorpen bedraagt het brunetten-gehalte $16^0/_0$, $17^0/_0$, $19^0/_0$ $15^0/_0$, $13^0/_0$. Voor de aangrenzende gemeenten vermelden de kaarten de volgende cijfers: Huizen: $29^0/_0$, $34^0/_0$, Laren $28^0/_0$, Baarn $32^0/_0$, $35^0/_0$, $37^0/_0$, $24^0/_0$, Soest $34^0/_0$, $30^0/_0$, $36^0/_0$, $27^0/_0$, Amersfoort $29^0/_0$, $30^0/_0$, $30^0/_0$, $31^0/_0$, Nijkerk $33^0/_0$, $29^0/_0$. De geheele provincie Utrecht trouwens is in anthropologisch opzicht een hoogst merkwaardige streek. Tusschen de stad Utrecht (met gemiddeld $34^0/_0$ brunetten) en de Geldersche vallei strekt zich de Utrechtsche hei uit. Dit geographisch gebied vindt men op de anthropologische kaart terug met een zeer hoog brunetten-gehalte. Of dit is toe te schrijven aan een eventueele slavische bijmenging, zooals oude kronieken doen vermoeden, kan ik nog niet beslissen. Een verder geologisch gebied in deze provincie is de Vechtstreek. Vanaf Jutfaas vindt men op de anthropologische kaart deze streek terug met een gering brunetten-gehalte. Westelijk van de Vecht vindt men in 't Noorden de veenderijen der Wilnisser polders en plotseling stijgt hierin het brunetten-gehalte met $10^0/_0$.

Een andere groep tot deze rubriek behoorende verschijnselen toont den invloed aan, dien de loop van rivieren heeft gehad op de samenstelling der bevolking, in zooverre men hier en daar langs den loop eener rivier een homogeen gemengde bevolking aantreft. Reeds wees ik op de Vechtstreek, ik wijs er verder op, dat langs de oevers van de Lek in Gelderland en een deel van Utrecht een brunettenrijke bevolking woont. Voorts dat in Noord-Brabant, het gebied van de Dieze, de Dommel en de A zeer duidelijk op de anthropologische kaart te herkennen is, door een meer dan $40^0/_0$ brunetten omvattende bevolking. Was misschien deze uit den aard der zaak eenigszins meer vruchtbare, althans meer waterrijke streek de woonplaats der door Caesar in Brabant gevondene en als nog vrij zuiver Keltisch aangeduide Menapiers?

Nog een laatste en zeer merkwaardig voorbeeld ten slotte van den invloed van den bodem en het daardoor bepaalde bedrijf op de

menging der bevolking. Dit voorbeeld levert het gebied westelijk van Leiden. Terwijl de geheele duinstreek door een hoog brunettengehalte gekenmerkt is, 't welk zijn hoogste punt bereikt in de omgeving van Rijnsburg, hier lokaal tot boven de 35 $^0/_0$ stijgt, vindt men in de dorpen Katwijk en Noordwijk aan Zee nog geen 20 $^0/_0$ brunetten. In deze dorpen woont een andere bevolking dan in hun onmiddellijke omgeving· Beide zeedorpen zijn blijkens hun laag brunettengehalte kolonies van Frieschen — kan het ook zijn van Noordschen? oorsprong. In vroeger tijden zal dus deze bevolking door de omwonenden als indringers, als vreemdelingen beschouwd zijn geworden, zeker een reden voor niet vermenging. Moge deze factor slechts tijdelijk van invloed geweest zijn, de andere, die van het verschil in bedrijf bleef bestaan. De strandbevolking oefende het zeebedrijf, de duinbevolking een landbedrijf uit. Ook hier doet zich de bodemgeaardheid zij het dan ook in eenigszins anderen zin gelden.

Om het verschil tusschen de strandbevolking en haar omgeving duidelijker te doen uitkomen, deel ik ook hier de cijfers mede aan de verschillende kaarten ontleend. Voor het brunetten percentage in Katwijk en Noordwijk ontving ik de volgende gegevens: 15 $^0/_0$, 17 $^0/_0$, 18 $^0/_0$, 20 $^0/_0$, 21 $^0/_0$, 21 $^0/_0$; daarentegen voor Rijnsburg 38 $^0/_0$, 42 $^0/_0$; voor Oegstgeest 35 $^0/_0$, 36 $^0/_0$, 28 $^0/_0$; voor Valkenberg 42 $^0/_0$, 37 $^0/_0$; Voorburg 31 $^0/^0$; Lisse 31 $^0/_0$, 32 $^0/_0$; Hillegom 26 $^0/_0$, 30 $^0/_0$, 32 $^0/_0$; Wassenaar 31 $^0/_0$, 32 $^0/_0$, 33 $^0/_0$, 25 $^0/_0$; Zandvoort 29 $^0/_0$, 32 $^0/_0$; Leiden 32 $^0/_0$, 36 $^0/_0$, 38 $^0/_0$, 37 $^0/_0$, 32 $^0/_0$, 35 $^0/_0$, 36 $^0/_0$, 42 $^0/_0$, 42 $^0/_0$, 30 $^0/_0$, 38 $^0/_0$, 28 $^0/_0$. Het feit, dat men in de onmiddellijke omgeving van Leiden het Keltisch element zoo sterk ziet toenemen, is wellicht niet zonder beteekenis, wanneer men daarbij in aanmerking neemt, dat Lugdunum zijn naam ontleend heeft aan den Keltischen God Lug. De dorpen Noordwijk, Katwijk en misschien ook Scheveningen, doch dit is niet meer na te gaan, geven tevens weer een duidelijk voorbeeld, dat de Anthropologie en Dialectiek samengaan. Anthropologisch zijn de beide dorpen ontegenzeggelijk kolonies van een misschien oorspronkelijk vrij zuiver Germaanschen oorsprong. Het eigenaardig dialect der beide dorpen, is reeds voor verscheidene taalkundigen een bron van onderzoek geweest. Ik citeer b. v. uit WINKLER's dialecticon 't volgende:

„In de zeedorpen Noordwijk en Katwijk wordt een geheel andere „tongval gesproken dan in de dorpen binnen de duinen. Zij verschilt „echter nog al veel van die van Zandvoort" (— men vergelijke het hooger brunettengehalte in deze plaats —) „die een overgang tot de „tongvallen uitmaakt die men binnen de duinen spreekt. In het „strandhollandsch van Katwijk en Noordwijk is het Friesche bestand-

„deel zeer sterk vertegenwoordigd, en treedt er meer dan in eenig „anderen tongval van het eigenlijk Holland (behalve West-Friesland) „op den voorgrond."

Ik heb tot nu toe voorbeelden gegeven ten bewijze dat bodemverschil een menging der bevolking tegengaat. Een voorbeeld van het tegenovergestelde, dat gelijkheid van bodemgeaardheid menging bevordert, en daardoor een meer homogene bevolking doet ontstaan, levert de provincie Zeeland. Bijkans uitsluitend uit zeeklei bestaande en tengevolge daarvan bewoond door een bevolking, die een gelijk bedrijf uitoefent, treft men op de verschillende Zeeuwsche eilanden benevens op Goeree en Overflakkee eene bevolking, waarin het brunettengehalte varieert tusschen 42.7 en 38.4°/₀. Een gebied van dergelijke grootte met zoo geringe schommelingen treft men nergens elders in ons land aan. Toch staat het historisch vast en ook de dialectiek bewijst het, dat Friezen in Zeeland ingedrongen zijn. Het blijkt nu, dat deze zich met de oorspronkelijk Keltische bevolking tot een vrij wel homogeen geheel gemengd hebben.

Tenslotte een enkele opmerking naar aanleiding der derde hiervoor door mij genoemde oorzaak die op de samenstelling van een gemengde bevolking invloed uitoefent n.l. de psychologische factor. Elk ras heeft zijn eigen psychologische geaardheid. Die van het alpine en teutonische ras hebben zeer merkbare punten van verschil, en het is hier ter plaatse voldoende er op gewezen te hebben, dat het gevoel voor mystiek en vooral voor kunst in haar verschillende uitingen dat in hooger mate aan het alpine ras eigen is, wel als een der oorzaken mag beschouwd worden, waarom dit ras het Katholicisme bleef omhelzen, terwijl daarentegen het teutonische ras een vruchtbaarder bodem voor de reformatie was. Het niet te miskennen feit, dat in 't algemeen de Keltische volken de reformatie niet aangenomen hebben, wordt ook in ons land weer bevestigd, al biedt dan ook de provincie Zeeland daarop een zeer merkwaardige, hoewel niet onverklaarbare, uitzondering. Ik verwijs daartoe naar de provinciën Noord-Brabant en Limburg, naar het z. g. n. Rijk van Nijmegen. Maar ook elders in ons land ziet men, dat met het stijgen van het brunettengehalte, het katholieke bestanddeel der bevolking toeneemt. Ik wijs daartoe weer op de duinstreek, op de Wilnisser en Nieuwkooper polders. Duidelijker en meer in bijzonderheden komt deze betrekking te voorschijn, wanneer men eene vergelijking maakt tusschen de bevolking van Katholieke en zoogenaamd Christelijke scholen. Wel zonder uitzondering is dan de bevolking der eerste rijker aan brunetten.

Als voorbeeld daarvan deel ik de volgende cijfers voor de stad Utrecht mede. Van de ongeveer 9000 schoolkinderen in deze stad,

die onderzocht werden, zijn 34.2 % bruinoogig. De bevolking der uitsluitend Katholieke scholen wijst een brunetten percentage aan van 41.1 %, de uitsluitend zoogenaamd Christelijke scholen hebben slechts een brunetten percentage van 26.1 %.

Waar nu het Keltische bestanddeel onzer bevolking overwegend Katholiek blijkt te zijn, het Germaansche overwegend Hervormd, heeft men in dit godsdienstverschil, een zeer gewichtigen factor te zien die een kruising der beide rassen tegengaat, en waardoor in eenige streek waar het Keltische ras meer geconcentreerd is, van zelve de eigenschappen hiervan zuiverder worden gehouden.

Wiskunde. — De Heer KORTEWEG biedt eene mededeeling aan van den Heer L. E. J. BROUWER: *„Over symmetrische transformatie van R_4 in verband met R_r en R_l."*

(Mede aangeboden door den Heer P. H. SCHOUTE).

Houden we ons vooreerst bezig met een bijzonder geval van symmetrische transformatie — de *spiegeling*, en onderzoeken we den invloed daarvan op R_r en R_l. Daar R_r en R_l onafhankelijk zijn van de keus van een assenstelsel, doen we een geschikte keus, en kiezen de X_4-as langs de as van spiegeling. Noemen we $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ de richtingscosinussen van een halfstraal vóór de spiegeling; $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ die na de spiegeling; stellen we verder $\alpha_2' \alpha_3'' - \alpha_3' \alpha_2''$ enz. voor door ξ_{23} enz. en $\beta_2' \beta_3'' - \beta_3' \beta_2''$ enz. door χ_{23} enz. en noemen we λ_{23} enz. de stellingscoëfficienten van een vlak met draaiingszin vóór de spiegeling en μ_{23} enz. die na de spiegeling. Dan is:

$$\alpha_1 = \beta_1$$
$$\alpha_2 = \beta_2$$
$$\alpha_3 = \beta_3$$
$$\alpha_4 = -\beta_4$$

$$\xi_{23} = \chi_{23} \qquad \xi_{14} = -\chi_{14}$$
$$\xi_{31} = \chi_{31} \qquad \xi_{24} = -\chi_{24}$$
$$\xi_{12} = \chi_{12} \qquad \xi_{34} = -\chi_{34}$$

$$\sqrt{\xi^2_{23}+\xi^2_{31}+\xi^2_{12}+\xi^2_{14}+\xi^2_{24}+\xi^2_{34}} = \sqrt{\chi^2_{23}+\chi^2_{31}+\chi^2_{12}+\chi^2_{14}+\chi^2_{24}+\chi^2_{34}}$$

Dus ook:

$$\lambda_{23} = \mu_{23} \qquad \lambda_{14} = -\mu_{14}$$
$$\lambda_{31} = \mu_{31} \qquad \lambda_{24} = -\mu_{24}$$
$$\lambda_{12} = \mu_{12} \qquad \lambda_{34} = -\mu_{34}$$

of:

$$\left.\begin{array}{ll}\lambda_{23} + \lambda_{14} = \mu_{23} - \mu_{14} & \lambda_{23} - \lambda_{14} = \mu_{23} + \mu_{14} \\ \lambda_{31} + \lambda_{24} = \mu_{31} - \mu_{24} & \lambda_{31} - \lambda_{24} = \mu_{31} + \mu_{24} \\ \lambda_{12} + \lambda_{34} = \mu_{12} - \mu_{34} & \lambda_{12} - \lambda_{34} = \mu_{12} + \mu_{34}\end{array}\right\} \quad . \quad (a)$$

Nu zijn echter

$$\begin{array}{l}\lambda_{23} + \lambda_{14} \\ \lambda_{31} + \lambda_{24} \\ \lambda_{12} + \lambda_{34}\end{array}$$

de richtingscosinussen van den representant van het met λ rechts gelijkhoekige vlakkenstelsel ten opzichte van een in R_r aangenomen coördinatenstelsel $OX_r\, Y_r\, Z_r$, zooals dat is gedefinieerd (*Verslagen* Februari 1904, pag. 832).

En evenzoo

$$\begin{array}{l}\lambda_{23} - \lambda_{14} \\ \lambda_{31} - \lambda_{24} \\ \lambda_{12} - \lambda_{34}\end{array}$$

de richtingscosinussen van den representant van het met λ links gelijkhoekige vlakkenstel ten opzichte van een op analoge wijze in R_l aangenomen coördinatenstelsel $OX_l Y_l Z_l$.

Derhalve volgt uit de formules (a), dat het effect eener spiegeling is, wat we zouden kunnen noemen een *reciproke verwisseling van R_r en R_l*, d.w.z. een zoodanige verwisseling, dat iedere halfstraal van R_l de plaats inneemt van dien halfstraal van R_r, die hem zelf vervangen heeft.

Maar nu is een willekeurige symmetrische transformatie van R_4 te vervangen door een spiegeling, voorafgegaan of gevolgd door een dubbeldraaiing; hetgeen gerepresenteerd wordt door een reciproke verwisseling van R_r en R_l, voorafgegaan of gevolgd door een draaiing van R_r en een van R_l, derhalve:

De willekeurige symmetrische transformatie van R_4 wordt gerepresenteerd door een *verwisseling van R_r en R_l in willekeurige standen*.

Denken we nu bij zulk een willekeurige verwisseling van R_r en R_l, dat een coördinatenstelsel α van R_r geplaatst wordt op een coördinatenstelsel β van R_l, terwijl dat coördinatenstelsel β van R_l zelf geplaatst wordt op een stelsel γ van R_r; dan kunnen we de verwisseling vervangen denken door een „reciproke verwisseling", die α op β en β op α plaatst, gevolgd door een draaiing van R_r, die α op γ plaatst, of ook door een draaiing van R_r, die α op γ plaatst, gevolgd door een „reciproke verwisseling", die γ op β en β op γ plaatst.

Derhalve is bewezen:

„Een willekeurige symmetrische transformatie van R_4 is te vervangen door een spiegeling, voorafgegaan of gevolgd door een rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing; en evenzoo natuurlijk door een spiegeling, voorafgegaan of gevolgd door een links gelijkhoekige dubbeldraaiing."

Het draaiingsvlak der gelijkhoekige dubbeldraaiing, dat door de spiegelas gaat, blijft bij beide deelen der transformatie onveranderd van stand, en wel ondergaat het bij de dubbeldraaiing een congruente en bij de spiegeling een symmetrische transformatie.

Het draaiingsvlak der gelijkhoekige dubbeldraaiing, dat gelegen is in de ruimte loodrecht op de spiegelas, blijft eveneens bij beide deelen der transformatie onveranderd van stand, wordt bij de spiegeling niet getransformeerd, en ondergaat bij de dubbeldraaiing een congruente transformatie.

Die beide draaiingsvlakken staan loodrecht op elkaar, zoodat geometrisch is bewezen de bekende eigenschap:

„Bij symmetrische transformatie van R_4 om een vast punt blijft één vlakkenpaar op zijn plaats; en wel wordt daarvan het eene vlak congruent, het andere symmetrisch getransformeerd."

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELEN deelt namens den Heer Dr. J. LORIÉ mede, nl. dat deze in eene te Leiduin (nabij Vogelezang) verrichte boring op eene diepte van 50 M. N.A.P., eene laag werkelijke keileem, ter dikte van 4 d.M., ontdekt heeft. Dr. LORIÉ acht daarmede het bewijs geleverd, dat het Skandinavische Landijs in het diluviaal tijdvak dit punt bereikt heeft. Dit punt is het meest Zuidwestelijke dat tot nog toe is waargenomen.

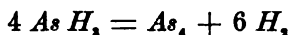
Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt namens den Heer C. L. JUNGIUS aan: *„Theoretische beschouwing omtrent grensreacties, welke verloopen in twee of meer achtereenvolgende phasen."*

(Mede aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM).

Bij bepaling van reactiesnelheden is dikwijls gebleken, dat de orde van een omzetting niet overeenkwam met het aantal moleculen, dat volgens de vergelijking daaraan moest deelnemen.

Zoo bleek de ontleding van $As H_3$ monomoleculair te zijn,[1]) terwijl de vergelijking:

1) VAN 'T HOFF, Etudes de dyn. chim. pag. 84.



$$4\,As\,H_3 = As_4 + 6\,H_2$$

een reactie der 4[de] orde doet verwachten. VAN 'T HOFF gaf voor dergelijke gevallen deze verklaring, dat de voor een of andere omzetting geldende vergelijking wel de quantitatieve verhouding tusschen met elkaar reageerende en nieuw ontstane stoffen uitdrukt, maar niet steeds het werkelijke mechanisme der reactie. Het arseenwaterstof zou eerst uiteenvallen in atomen As en H, daarna dezen zich groepeeren tot moleculen As_4 en H_2. Dit laatste gaat echter zoo snel, dat het schijnt alsof de ontleding in één phase plaats vindt volgens bovenstaande vergelijking, terwijl bij het meten der ontledingssnelheid men de orde vindt van de 1[e] phase:



$$As\,H_3 = As + 3\,H.$$

OSTWALD stelt in zijn „Lehrb. der Allg. Chem." II, 2, pag. 243 de vraag, hoe bij een dergelijk in meerdere phasen verloopend proces van kracht kan blijven de algemeen geldende betrekking voor den evenwichtstoestand:

$$K = \frac{c'^{\,m'}_1\, c'^{\,n'}_2 \ldots}{c_1^{\,m}\, c_2^{\,n} \ldots}$$

Hij antwoordt hierop echter, dat deze formule in zoo'n geval geen toepassing vindt, eenvoudig omdat men hier steeds met *volledig* verloopende reacties zou te doen hebben. De primair ontstane reactieproducten — bij de ontleding van $As\,H_3$ de atomen As en H — worden onmiddellijk opnieuw omgezet, hun concentratie blijft gedurende het geheele verloop uiterst klein, en is aan 't einde nul; zoo zal dan de omzetting totaal moeten verloopen, omkeering van het proces zal niet mogelijk zijn.

Hij meent dan ook verder, dat het zal blijken, dat de orde van grensreacties inderdaad steeds zal moeten overeenkomen met het aantal moleculen, dat volgens de vergelijking daaraan deelneemt.

Mijn doel is aan te toonen, dat theoretisch zeer goed mogelijk is een reactie, die schijnbaar direct verloopt, inderdaad echter uit snel opeenvolgende omzettingen bestaat, en nochtans voert tot een evenwichtstoestand tusschen begin en eindsysteem, en dus ook omkeerbaar is.

Ik wil beginnen er op te wijzen, dat een dergelijk geval bekend is geworden door de onderzoekingen van SMITS en WOLFF over de ontledingssnelheid van kooloxyde [1]).

Volgens de vergelijking:

---

[1]) Zie Verslagen Kon. Ak. v. Wetensch. Jan. en Mei 1903 of Z. für Phys. Chem. 45, pag. 199.



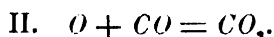
$$2\,CO = C + CO_2$$

zou men hier een bimoleculaire reactie hebben, terwijl uit de proeven bleek, dat zij geheel zich voordeed als een monomoleculaire.

Het kwam daarom genoemden onderzoekers het meest waarschijnlijk voor, dat de omzetting in de volgende twee phasen verliep:



$$\text{I.}\quad CO = C + O.$$



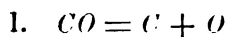
$$\text{II.}\quad O + CO = CO_2.$$

Bij ongeveer 300° was de ontleding van CO practisch volledig, doch bij 445° was zij reeds merkbaar een grensreactie geworden. Bij nog hooger temperaturen verschuift deze grens steeds meer naar den kant van CO. Bij 1000° vond BOUDOUARD, dat omgekeerd $C + CO_2$ totaal zich tot $2\,CO$ omzetten.

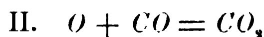
Door zuivere toepasssing van de wet der massawerking wil ik afleiden, hoe, in tegenstelling met OSTWALDS opvatting, een dergelijke reactie, bestaande uit verschillende achtereenvolgende, niet afzonderlijk waarneembare reacties, een grensreactie kan zijn, hoe het theoretisch beloop en welke de voorwaarden voor den evenwichtstoestand zullen zijn.

Het zij mij vergund van de ontleding van CO als concreet voorbeeld uit te gaan, mij aansluitende aan de opvatting van SMITS en WOLFF omtrent het mechanisme dier omzetting.

Van de twee achtereenvolgende omzettingen:



$$\text{I.}\quad CO = C + O$$



$$\text{II.}\quad O + CO = CO_2$$

mag de tweede ook bij hooge temperaturen, waarbij de eindtoestand een evenwicht tusschen CO, C en CO_2 is, zeker als een volledige beschouwd worden. Immers vrije O-atomen zijn in den evenwichtstoestand practisch niet aanwezig. Alle O-atomen, ontstaan door omzetting I, worden door II weggenomen. Hoe is het dan mogelijk, dat toch het geheele proces niet tot het einde toe verloopt, zoodat wanneer een zeker gedeelte van het CO zich heeft omgezet en CO_2 is ontstaan de verdere omzetting ophoudt, en hoe is het mogelijk, dat uitgaande van zuiver CO_2 het omgekeerde proces plaats vindt, zoodat de eenzijdig verloopende reactie II zich inderdaad voordoet als een omkeerbare? Daarvoor is noodig, dat I een reactie is, die op zich zelf slechts over een oneindig klein traject zou kunnen verloopen, maar eerst daardoor een aanzienlijk beloop kan krijgen, dat een harer reactieproducten, de O-atomen, door een tweede omzetting wordt weggenomen, practisch volledig; inderdaad echter blijven er aan het einde nog O-atomen over, die nu in evenwicht kunnen zijn

eenerzijds met CO, anderzijds met CO_2 [1]). Voor elk der beide opvolgende reacties is de wet der massawerking toe te passen.

Zoo is dan de snelheid van I steeds:

$$\frac{dx}{dt} = k_1\, C_{CO} - k_2\, C_O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

C_{CO} wil zeggen de conc. van CO. De koolstof is als vaste phase aanwezig, haar conc. mag dus als constant worden aangenomen, is dus als factor in k_1 begrepen. De snelheid van omzetting II is:

$$\frac{dy}{dt} = k_3\, C_O \,.\, C_{CO} - k_4\, C_{CO_2} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

In den evenwichtstoestand moet nu zoowel $\frac{dx}{dt}$ als $\frac{dy}{dt} = 0$ zijn, zoodat dan:

$$\frac{C_O}{C_{CO}} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{en} \quad \frac{C_{CO_2}}{C_O . C_{CO}} = \frac{k_3}{k_4} .$$

Daar C_O uiterst klein is, ziet men dat de verhoudingen $\frac{k_2}{k_1}$ en $\frac{k_3}{k_4}$ zeer groot moeten zijn. Door de beide evenwichtsconstanten met elkaar te vermenigvuldigen, krijgt men:

$$\frac{C_{CO_2}}{C_{CO}^2} = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} = K.$$

Voor de concentraties van CO en CO_2 in den evenwichtstoestand blijft dus dezelfde betrekking gelden, alsof de omzetting in één phase verliep:



$$2\, CO = C + CO_2 .$$

Heeft men nu in het begin zuiver CO, met een aanvangsconc. $= a$ (hiervoor kan men b. v. den aanvangsdruk zetten), en zij op zeker oogenblik de hoeveelheid x omgezet volgens reactie I, y volgens II, dan is op dat oogenblik:

$$C_{CO} = a - x - y \quad , \quad C_O = x - y \quad , \quad C_{CO_2} = y .$$

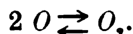
Voor het geheele beloop der omzetting gelden dus de 2 differentiaalvergelijkingen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1\, (a - x - y) - k_2\, (x - y) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_3\, (x - y)\, (a - x - y) - k_4\, y \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

---

[1]) Neemt men aan, dat er vrije O-atomen aanwezig zijn, dan zullen er zeker ook O_2-moleculen zijn. Een 3°. evenwichtsreactie, die hier in het spel kan zijn, is dus:



$$2\, O \rightleftarrows O_2 .$$

Hiermede rekening houdende wordt echter aan de formuleering, zooals gemakkelijk in te zien is, niets veranderd.

In 't algemeen hieruit x en y op te lossen, ware een ingewikkeld probleem. Wij hebben hier echter het bijzonder geval, dat k_2 en k_3 zeer groote snelheidsconstanten zijn; k_1 en k_4 zijn van dezelfde grootte-orde, als de totale reactiesnelheid, die men meet. Het is daardoor, dat $x - y = C_0$ gedurende het geheele proces een oneindig kleine waarde behoudt. x en y zijn dan ook inderdaad op een oneindig kleine grootheid na voortdurend gelijk, zooveel CO als er volgens I is omgezet, zooveel is door II verdwenen.

x en y zijn dezelfde functies van t, en dus zullen ook $\frac{dx}{dt}$ en $\frac{dy}{dt}$ voortdurend gelijk moeten zijn, zoodat thans:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1 (a - 2x) - k_2 (x - y) = k_3 (x - y)(a - 2x) - k_4 x.$$

Voor $a - x - y$ mogen wij nu nl. $a - 2x$ zetten en y wordt vervangen door x. $x - y$ mag echter niet $= 0$ gesteld worden, daar dit vermenigvuldigd wordt met k_2 en k_3, beide buitengewoon groote waarden.

Men kan nu echter het geheele reactieverloop in één different. vergel. krijgen, waarin $x - y$ niet meer voorkomt. Uit:

$$k_1 (a - 2x) - k_2 (x - y) = k_3 (x - y)(a - 2x) - k_4 x$$

nl. lost men op:

$$x - y = \frac{k_1(a - 2x) + k_4 x}{k_2 + k_3(a - 2x)}.$$

Zoodat wij voor de snelheid op elk oogenblik krijgen:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_3(a - 2x)}{k_2 + k_3(a - 2x)} k_1 (a - 2x) - \frac{k_2}{k_2 + k_3(a - 2x)} k_4 x.$$

Op een bepaald oogenblik heeft zich volgens reactie I x CO omgezet, volgens II y, dus totaal $x + y = z$. Daar nu $x = y$, voeren wij in de totale hoeveelheid omgezet CO $z = 2x$ en krijgen dus:

$$\frac{1}{2}\frac{dz}{dt} = \frac{k_3(a - z)}{k_2 + k_3(a - z)} k_1 (a - z) - \frac{k_2}{k_2 + k_3(a - z)} k_4 \frac{z}{2}.$$

In deze vergelijking komen nu noch oneindig groote, noch oneindig kleine waarden meer voor: k_2 en k_3 komen slechts in verhoudingen voor, die < 1 zijn. De oneindig kleine waarde $x - y$ is geëlimineerd.

Voor het meten der reactiesnelheid wordt op verschillende tijden z bepaald; $z = 2 \times$ de gemeten druksvermindering, indien men voor a den aanvangsdruk neemt. Het geheele beloop der druksvermindering moet dus door bovenstaande vergelijking bepaald worden. Wij merken daarbij nog het volgende op:

1. Door $\frac{dz}{dt} = 0$ te stellen leidt men voor den evenwichtstoestand af:

$$k_1 k_3 (a-z)^2 = k_2 k_4 \frac{z}{2}$$

of:

$$\frac{\frac{z}{2}}{(a-z)^2} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}^2} = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} = K$$

d. i. dus dezelfde voorwaarde, als afgeleid is uit de diff. vergel. voor de beide phasen der omzetting.

2. Stelt men $z = 0$, dan krijgt men:

$$\left(\frac{dz}{dt}\right)_0 = \frac{2 k_1 k_3}{k_2 + k_3 a} a^2$$

Hieruit ziet men de betrekking tusschen de aanvangssnelheid en de aanvangsconcentratie. Deze betrekking experimenteel te bepalen is in 't algemeen de zekerste weg om de orde van een reactie te berekenen; indien de aanvangssnelheid evenredig is met a^n, dan is de reactie van de n^e orde. Hier ziet men echter, dat in dit geval de theorie niet zoo'n eenvoudige betrekking eischt, zoodat men uit deze formule niet kan voorspellen, dat de proeven een bepaalde „orde" der reactie zullen aanwijzen [1]).

Wij hebben echter, wat betreft de theoretische betrekking tusschen aanvangssnelheid en concentratie nog een quaestie van paradoxalen aard op te lossen.

Uit de boven afgeleide diff. vergel. voor het *gecombineerde* verloop der beide reacties:

$$CO = C + O$$

en $$O + CO = CO_2$$

volgde dat de aanvangssnelheid, waarmede CO zich gaat omzetten gelijk was aan;

$$\frac{2 k_1 k_3}{k_2 + k_3 a} a^2.$$

Gaat men echter uit van de beide afzonderlijke vergel., waaruit de totale vergel. is afgeleid:

---

[1]) Door zich van de boven uiteengezette zaken geen rekenschap te geven, stelde b.v. Bodenstein, Z. phys. Ch. **29**, 315, voor de vormingssnelheid van H_2S als algemeene vergel. voorop;

$$\frac{dx}{dt} = k\, C^m_{H_2} \cdot C^n_s \;.$$

Uit zijne proeven meent hij dan te moeten afleiden $m = 1$ en n ongeveer $\frac{1}{2}$. De wijze, waarop hij deze uitkomst tracht te verklaren, is duister.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x-y) - k_2 (x-y)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (x-y)(a-x-y) - k_4 y$$

dan komt men tot een ander resultaat. In den aanvang nl. zijn x en y absoluut $= 0$, dus ook $x-y$. Al zijn dus k_2 en k_3 zeer groote waarden, dan mag men toch zeker zeggen, dat in 't begin:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = k_1 a \qquad \text{en} \qquad \left(\frac{dy}{dt}\right)_0 = 0.$$

m.a.w., dat de snelheid, waarmede het CO zich begint om te zetten eenvoudig evenredig aan de conc. zal zijn. Inderdaad moet dit ook zoo zijn, maar slechts in het allereerste begin der reactie zal $\frac{dx}{dt} = k\,a$ en $\frac{dy}{dt} = 0$, want $x-y$, de hoeveelheid vrije O-atomen, zal nooit meer dan een uiterst kleine waarde krijgen; wanneer de snelheden der beide particeele reacties in den aanvang geheel verschillend zijn, dan kan dat slechts een zeer kort oogenblik duren, zeer spoedig moeten zij gelijk zijn geworden. Dit is ook onmiddellijk uit de vergel. voor $\frac{dx}{dt}$ en $\frac{dy}{dt}$ af te leiden. Voor de 2e diff. quotienten geldt n.l.

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -k_1\left(\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt}\right) - k_2\left(\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt}\right)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = k_3 (a-x-y)\left(\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt}\right) - k_3 (x-y)\left(\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt}\right) - k_4 \frac{dy}{dt}$$

dus:

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_0 = -k_1^2 a - k_1 k_2 a$$

$$\left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)_0 = k_1 k_3 a.$$

k_1 en k_3 zijn nu beide zeer groot, dus $\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_0$ is zeer groot negatief, $\left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)_0$ zeer groot positief. Daardoor zal het zeer kort duren, of de snelheden der beide opvolgende reacties, die in 't eerste begin veel verschilden, zijn aan elkaar gelijk geworden.

Bij de experimenteele bepaling der aanvangssnelheid laat men de reactie een meetbaren tijd doorgaan, en berekent dan inplaats $\frac{dz}{dt}$, $\frac{\Delta z}{\Delta t}$.

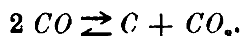
De op deze wijze gevonden aanvangssnelheid zal zeker niet zijn: $k_1\, a$, doch $\dfrac{k_1\, k_2\, a^2}{k_2 + k_3\, a}$.

3. De meer gecompliceerde vergel. voor het reactiebeloop kan in twee gevallen door een eenvoudigere worden vervangen.

1°. Indien k_2 verre het product $k_3 \times Conc.\ CO$ overtreft, krijgt men:

$$\frac{1}{2}\frac{dz}{dt} = \frac{k_3}{k_2}\, k_1\, (a-z)^2 - k_4\, \frac{z}{2},$$

d. i. dus dezelfde vergel., als men zou hebben bij een directe omzetting:



$$2\, CO \rightleftarrows C + CO_2.$$

2°. Indien omgekeerd $k_3 \times Conc.\ CO$ veel grooter is dan k_2, wordt de vergel.:

$$\frac{dz}{dt} = 2\, k_1\, (a-z) - \frac{k_2\, k_4}{k_3}\, \frac{z}{a-z}$$

Uit de proeven van SMITS en WOLFF is gebleken, dat het laatste geval zich inderdaad voordoet. Bij de temperaturen, waarbij zij werkten was de tegengestelde reactie van geen merkbaren invloed, en zoo kon de geheele omzetting voldoen aan:

$$\frac{dz}{dt} = 2\, k_1\, (a-z)$$

d.w.z beantwoorden aan een zuiver monomoleculaire reactie. Bedenkt men, dat k_2 in zich als factor bevat de zeer kleine conc. van C-atomen, dan is het niet verwonderlijk dat k_2 veel kleiner is dan $k_3 \times C_{CO}$.

4. Voor den evenwichtstoestand hebben wij 2 partiëele evenwichtsconstanten:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_O}{C_{CO}} \quad \text{en} \quad K_2 = \frac{k_3}{k_4} = \frac{C_O \cdot C_{CO_2}}{C_O \cdot C_{CO}}$$

K_1 is zeer klein, K_2 zeer groot.

De totale evenwichtsconstante:

$$K = K_1\, K_2 = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}^2}$$

blijkt nu bij verschillende temperaturen zeer uiteenloopende waarden te kunnen hebben. Bij lagere temperaturen, waarbij het evenwicht geheel aan den kant van CO_2 ligt, is K zeer groot; bij hoogere temperaturen, waarbij de reactie merkbaar omkeerbaar wordt, moet dus K afnemen, om ten slotte zeer klein te worden, daar bij zeer hooge temperaturen het evenwicht juist dicht aan den CO-kant ligt.

Nu is phase I: $CO = C + O$ endotherm, phase II: $CO + O = CO_2$

exotherm, dus zal bij verhooging van temperatuur K_1 grooter, K_2 kleiner worden [1]) $K = K_1 K_2$ zal echter toch kleiner worden, daar het warmte-effect van II grooter is dan dat van I.

Het voorbeeld der omzetting van CO in C en CO_2 heb ik kunnen uitwerken, doordat het zich leende voor een eenvoudige, mathematische formuleering, hetgeen bij na elkaar verloopende reacties meestal niet gelukt. In 't algemeen echter heb ik hiermede willen aantoonen:

1°. dat (in tegenstelling met de meening van OSTWALD) reacties, die schijnbaar in één, werkelijk in twee of meer phasen verloopen wel omkeerbaar kunnen zijn, en daardoor ook grensreacties kunnen bestaan, waarvan de formule voor de snelheid niet overeenstemt met de molecuulvergelijking voor de schijnbare omzetting, maar waarvan de snelheid op ingewikkelder wijze afhangt van de concentraties der reageerende moleculen,

2°. dat in zoodanig geval zelfs de gebruikelijke vergelijking:

$$\frac{dx}{dt} = k\, C_1^m\, C_2^n \ldots - k'\, C'^{m'}_1\, C'^{n'}_2 \ldots$$

in 't algemeen niet toepasselijk zal zijn, en de uit de proeven afgeleide orde van de reactie bij uiteenloopende concentraties verschillend kan gevonden worden,

3°. dat voor de bepaling der evenwichtsconstante daarentegen de molecuulvergelijking der schijnbare reactie, hoe ook het mechanisme der omzetting werkelijk moge zijn, zonder bezwaar gebruikt kan worden.

Amsterdam, April 1904.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt aan: R. P. VAN CALCAR en C. A. LOBRY DE BRUYN: „*Concentratieveranderingen in en kristallisatie uit oplossingen door centrifugaalkracht.*"

1. In de Januarivergadering dezer afdeeling der Akademie zijn de resultaten van proeven medegedeeld over de vraag of door toepassing der optische methode van TYNDALL de aanwezigheid van moleculen in oplossingen zichtbaar kon worden gemaakt [2]). Het resultaat dier proeven voerde tot een bevestigend antwoord op die vraag; tevens werd in dat resultaat een bewijs gezien van het bestaan eener

[1]) Toch zal ook bij hooge temp. K_1 altijd nog een kleine, K_2 een groote waarde hebben, daar C_O steeds uiterst klein is.

[2]) LOBRY DE BRUYN en WOLFF, p. 778.

continuiteit tusschen suspensie's, colloidale of pseudo-oplossingen en ware oplossingen.

In de uitkomsten der proeven, waarvan de beschrijving nu volgen gaat, ligt een nieuw bewijs voor het bestaan der bedoelde continuiteit.

Door oplossingen toch bloot te stellen aan den invloed der centrifugaalkracht is het niet alleen gelukt concentratieveranderingen te doen optreden, maar eveneens om verzadigde oplossingen tot uitkristallisatie te brengen.

2. De mogelijke invloed van uitwendige krachten op oplossingen is, practisch zoowel als theoretisch, reeds vroeger bestudeerd. Bekend zijn de reeds bijna een eeuw oude proeven van GAY-LUSSAC over den invloed van de zwaartekracht; hij plaatste in de kelders van de sterrenwacht te Parijs, waar de temperatuur altijd constant blijft, een 2 M. lange buis met een zoutoplossing en ging na of na langen tijd eene concentratieverandering onder en boven in de buis optrad. Het resultaat was negatief; theoretische beschouwingen van GOUY en CHAPERON (1887) hebben trouwens geleerd dat de bij de proeven van GAY-LUSSAC werkzame uitwendige kracht, de zwaartekracht, veel te klein was om tot eene experimenteel merkbare concentratieverandering te voeren.

Nadat nu TH. DES COUDRES ongeveer 10 jaar geleden terloops de aandacht er op vestigde dat de centrifugaalkracht als uitwendige kracht hetzelfde effect moest teweeg brengen als de zwaartekracht, heeft BREDIG [1]) kort daarop proeven uitgevoerd met een mengsel van gassen met groot verschil in moleculair gewicht, n.m. waterstof en joodwaterstof. Hij verkreeg hierbij een positief resultaat; eene scheiding tot op een bedrag van 3 °/₀ werd door hem verwezenlijkt. BREDIG gebruikte bij zijne proeven een met het gasmengsel gevulde, dichtgesmolten glazen buis, welke in 't midden van een kraan was voorzien. Na het centrifugeeren gedurende $1^1/_2$ à 3 u. (± 2400 omdraaiingen p. min., uiterste straal 21 c.m.) werd het apparaat tot stilstand gebracht en de kraan direct omgedraaid, zoodat de twee gedeelten waaruit de buis bestond niet meer communiceerden en hun inhoud afzonderlijk kon worden geanalyseerd.

Proeven over het gedrag van oplossingen tegenover centrifugaalkracht zijn, voor zoover ons bekend, tot nu toe niet genomen of hebben klaarblijkelijk tot geen resultaat gevoerd.

---

[1]) Z. f. phys. ch. 17. 459 (1895). BREDIG geeft hier de literatuur welke op het onderwerp betrekking heeft.

3. Bij zijne klinisch-bacteriologische studie's heeft een onzer [1]) veelvuldig gebruik gemaakt van de centrifuge om antitoxisch werkende stoffen in immuunsera in sterkere concentratie te verkrijgen.

De trommel waarin werd gecentrifugeerd was gesloten met een deksel, waarin een zeker aantal, bijv. 4 buisjes waren aangebracht, geplaatst op verschillende afstanden van het middelpunt. Een boven de deksel aangebrachte, langs de as bewegelijke schijf, bevatte koperen pennetjes van caoutchouckurkjes voorzien, zoo geplaatst dat de buisjes in den deksel aanwezig alle te samen konden worden gesloten en ook, door de schijf even in de hoogte te bewegen, gezamenlijk voor korteren of langeren tijd konden worden geopend. In 't laatste geval drong vloeistof uit de onmiddellijke omgeving in de ledige buisjes. Dit mechanisme veroorloofde het ontnemen, gedurende het centrifigureeren, van proefjes der gecentrifugeerde vloeistof op verschillenden afstand van het middelpunt.

Over de resultaten die met dit en soortgelijke apparaten bij de klinisch-bacteriologische experimenten zijn verkregen, zijn in de geciteerde „Verhandeling" nadere bijzonderheden medegedeeld. Er werd nu echter ook een proef uitgevoerd met eene 1 °/₀ rhodaankalium-oplossing. Na ged. ± 5 u. deze oplossing te hebben gecentrifugeerd werden de vier buisjes gevuld; door vergelijkende kleurproeven met ferrioplossing bleek duidelijk dat in de uiterste buisjes eene oplossing van hoogere concentratie dan de oorspronkelijke aanwezig was.

4. Deze waarneming nu heeft er toe gevoerd dat wij gezamenlijk nog eenige oplossingen in hun gedrag tegenover de centrifugaalkracht nader hebben bestudeerd. Het lag voor de hand, vooreerst om stoffen te nemen met hooger moleculairgewicht dan rhodaankalium (97), dan om te werken met oplossingen van hoogere concentratie dan 1 °/₀. In beide gevallen mocht men verwachten dat verschillen in concentratie in sterkere mate zich zouden vertoonen. Eindelijk mocht, als logisch gevolg van 't optreden eener toename der concentratie aan den omtrek van de roteerende trommel, worden voorspeld dat men verzadigde oplossingen tot uitkristallisatie zou kunnen brengen.

Nadat nog met eene verdunde oplossing van geel bloedloogzout (mol. gew. 368) een resultaat was verkregen geheel analoog aan dat hetwelk de rhodaankaliumoplossing had gegeven, werden met joodkalium- en saccharoseoplossingen (mol. gew. resp. 166 en 342) quan-

---

[1]) R. P. VAN CALCAR, Klinisch-biologische studiën over het mechanisme der infectie-ziekten. Deze verhandeling zal, na het Rapport door de H.H. SPRONCK en WINKLER onlangs uitgebracht, door de Akademie worden uitgegeven (zie Verslagen van 19 Maart. j.l. p. 842).

titatieve proeven genomen. De trommel was niet volkomen gevuld, vandaar dat het buisje, het welk het dichtst bij de as was geplaatst (aangeduid als N°. 1) bij de meeste proeven ledig bleef.

Joodkaliumoplossing: 0.2035 norm., gecentrif. ged. 3 uur; omwentelingen ± 2400 p. min.

buisje n° 1 (binnenste)	was ledig.		
„ „ 2	oploss.	0.1065	norm.
„ „ 3	„	0.3250	„
„ „ 4 (buitenste)	„	0.2510	„

Saccharose-oplossing van ± 12°/₀, polariseerd in den saccharimeter 46'8; gecentrif. ged. 4 uur, omwent. ± 2000 p. min.

buisje	n° 1	—	ledig.
„	n° 2	polar.	41°
„	n° 3	„	51°,5
„	n° 4	„	47°,0

Uit de bovenstaande cijfers blijkt duidelijk dat vrij belangrijke veranderingen in concentratie onder den invloed der centrifugaalkracht optreden. In de binnenste lagen (buisje n° 2) is de concentratie in sterke mate afgenomen, naar de peripherie toe echter toegenomen. Een punt echter vorderde eene nadere opheldering. Reeds bij de qualitatieve proeven met geelbloedloogzout was het ons opgevallen dat de vloeistof uit buisje n° 3 eene sterkere verkleuring gaf dan die uit n° 4; de quantitatieve proeven met joodkalium- en rietsuikeroplossingen stellen dit zelfde verschijnsel buiten twijfel. Toch had in de buitenste buis de concentratie der oplossingen het grootst behooren te zijn.

De verklaring dezer tegenspraak werd gevonden in de niet te vermijden plotselinge vermindering in omdraaiingssnelheid welke optreedt indien men, tijdens het centrifugeeren, de buisjes van den deksel, door snel op en neer drukken van de bewegelijke plaat met behulp van een beugel, opent en sluit. Een proef met water waarin zandpoeder aanwezig was bewees zulks; laat men n.m. de trommel, na korten tijd te hebben gecentrifugeerd vanzelf, dus geleidelijk, tot stilstand komen dan vindt men het zand op den bodem met een regelmatig naar den omtrek toe concaaf oploopende oppervlakte. Werd echter, zooals bij de proeven met de oplossingen, de beugel even op en neer bewogen, zoodat de inhoud van de roteerende trommel snel een plotselingen schok onderging en deze direct daarna tot stilstand gebracht, dan vertoonde het op den bodem en tegen de buitenwand opgehoopte zand eene verhevenheid op de plaats welke door het buisje n°. 3 werd ingenomen. Blijkbaar heeft dus onder

den invloed van den schok, welke de roteerende vloeistof plotseling ondervindt, eene verschuiving der nog gescheiden lagen plaats.

Dat hier werkelijk sprake is van een bijkomende, storende oorzaak blijkt nu verder ook uit het resultaat eener laatste proef met een verzadigde glauberzout-oplossing; hieruit toch zette zich in vrij korten tijd onder den invloed der centrifugaalkracht een zeer belangrijk deel als een kristallijne korst aan de peripherie van de trommel af. De bijzonderheden van de proef volgen hier.

Verzadigde glauberzoutoplossing (bij ± 9°) bevatte blijkens analyse 8.78% $Na_2 SO_4$ anh.; ± 5 u. gecentrifugeerd; omwent. p. min. ± 2400. Gewicht kristalhoek van $Na_2 SO_4$ 10 aq (tusschen filtreerpapier wat uitgeperst) ± 57 gr.; overgebleven oplossing bevatte 5.54% $Na_2 SO_4$ anh. Er was dus ongeveer $^3/_8$ deel van het opgeloste zout tot uitkristallisatie gebracht.

5. De grootte van de uitwendige kracht die bij de bovenvermelde proeven op de oplossingen heeft gewerkt kan uit de afmetingen van het apparaat en de omdraaiingssnelheid worden berekend. De formule $\frac{4\pi^2 r}{t^2}$ voert voor $r = 6$ c.m. en $t = {}^1|_{40}$ (sp. gew. $= 1$ gesteld) tot een kracht aan de peripherie werkende van ± 400.000 dynes, dus tot eene grootte, welke ruim 400 maal die der zwaartekracht overtreft [1]).

Privaatlaboratorium van

Amsterdam, Maart 1904. R. P. VAN CALCAR.

Wiskunde. — De Heer KORTEWEG biedt, namens den Heer E. JAHNKE te Berlijn, de volgende mededeeling aan: *„Bemerkung zu der am 27. Februar 1904 vorgelegten Notiz von Herrn* BROUWER: *„Over een splitsing van de continue beweging om een punt O van R_4 in twee continue bewegingen om O van R_3's"*

(Mede aangeboden door den Heer P. H. SCHOUTE).

Die genannte Notiz steht in Zusammenhang mit Untersuchungen von FERDINAND CASPARY und mit Arbeiten, die ich in den Jahren 1896—1901 veröffentlicht habe. Da Herr BROUWER hierauf keinen Bezug nimmt, erlaube ich mir folgendes zu bemerken: Probleme aus

[1]) Het voortzetten dezer proeven, voorn. met verzadigde oplossingen, kan voor de kennis der eigenschappen van oplossingen van beteekenis zijn. Daar deze studie's liggen buiten het eigenlijke studieveld van den Heer VAN CALCAR zullen door Dr. TIJMSTRA en mij deze proeven worden voortgezet. Uitdrukkelijk zij er echter op gewezen dat zijne waarneming over het gedrag eener verdunde rhodaankalium-oplossing bij het centrifugeeren de aanleiding tot dit onderzoek is geweest en de apparaten door hem zijn geconstrueerd. L. D. B.

der Theorie der Thetafunktionen einerseits und aus der Mechanik andererseits haben mich dazu geführt, die Drehung im R_4 zu zwei Drehungen im R_3 in Beziehung zu setzen. Die Relationen zwischen den Elementen der vierdimensionalen Drehung und den Elementen der beiden zugehörigen dreidimensionalen Drehungen habe ich in den Sitzungsberichten der Berliner Akademie vom 30. Juli 1896 und im Journal für die reine und angewandte Mathematik Bd. **118**, S. 225, 1897 explizite angegeben. Insbesondere habe ich gefunden, dass sich die Geschwindigkeitskomponenten der ersteren Drehung aus den Geschwindigkeitskomponenten der beiden anderen in einfacher Weise zusammensetzen (vgl. auch meinen Vortrag auf der Naturforscher-versammlung in Hamburg 1901: „Ueber Drehungen im vierdimensionalen Raum").

Herr Brouwer gelangt in seiner Abhandlung ebenfalls zu diesen Resultaten, wenn auch auf verschiedenem, nämlich auf geometrischem Wege, während ich den algebraischen Weg gegangen bin. Herr Brouwer kommt zu einer *Zerlegung* (splitsing) der vierdimensionalen Drehung in zwei dreidimensionale, während ich mich des Ausdrucks *Zuordnung* bediene.

Berlin, den 28. März 1904.

Wiskunde. — De Heer Korteweg biedt eene mededeeling aan van den Heer L. E. J. Brouwer: *„Algebraïsche afleiding van de splitsbaarheid der continue beweging om een vast punt van R_4 in die van twee R_3's".*

(Mede aangeboden door den Heer P. H. Schoute).

Daar de stand van R_4 ten opzichte van een vast assenstelsel bepaald is door *zes* onafhankelijk veranderlijken, en die van R_3 ten opzichte van een vast assenstelsel door *drie* onafhankelijk veranderlijken, is a priori in te zien, dat op oneindig veel verschillende wijzen aan een R_4-beweging twee R_3-bewegingen zijn *toe te voegen*, zóó, dat stand en snelheden van R_4 bepaald zijn door stand en snelheden der beide R_3's. Met zulk een toevoeging nu heeft de Heer Jahnke zich in de boven door hem genoemde geschriften beziggehouden, en de betrekkingen tusschen standen en snelheden van R_4 en de beide R_3's afgeleid. Geometrisch geïnterpreteerd, komt zijn toevoeging op het volgende neer: Denk in R_4 een vast assenstelsel $X_1\ X_2\ X_3\ X_4$, en een bewegelijk $Y_1\ Y_2\ Y_3\ Y_4$; beschouw het rechts gelijkhoekige deel der dubbeldraaiing, die $X_1\ X_2\ X_3\ X_4$ overvoert in $Y_1\ Y_2\ Y_3\ Y_4$; voeg daaraan toe een gelijke links gelijkhoekige (ten opzichte van

het assenstelsel X_1 X_2 X_3 X_4 nl.; alleen ten opzichte van een bepaald assenstelsel kunnen we een rechts en een links gelijkhoekige dubbeldraaiing gelijk noemen); de resulteerende draaiing wordt een enkele draaiing, evenwijdig aan de ruimte X_1 X_2 X_3, die het assenstelsel X_1 X_2 X_3 zou overvoeren in een ander Z_1 Z_2 Z_3. Zoo beantwoordt aan elken stand Y ten opzichte van X_1 X_2 X_3 X_4 een stand Z ten opzichte van X_1 X_2 X_3, en, als we rechts en links verwisselen, analoog een stand U ten opzichte van X_1 X_2 X_3; en we kunnen de standen Z en U beschouwen als toegevoegd aan den stand Y.

Niet a priori duidelijk zijn de beide volgende eigenschappen der R_4-beweging, geometrisch afgeleid in het in de Februari-vergadering medegedeelde.

1°. De continue beweging van R_4 is *splitsbaar,* dat wil zeggen er zijn twee bepaalde, van de keuze van een assenstelsel onafhankelijke bewegings-groepen van R_4 aan te wijzen zóódanig dat een willekeurige beweging is te componeeren uit twee bewegingen, elk tot een der genoemde groepen behoorend.

2°. De continue beweging van R_4 is *splitsbaar in twee R_3-bewegingen,* dat wil zeggen in R_4 zijn twee tweedimensionale veelvuldigheden (nl. die der rechts en die der links gelijkhoekige vlakkenstellen) aan te wijzen zóó, dat elk der genoemde bewegingsgroepen de elementen van een er van in elkaar transformeert, en de andere onveranderd laat; waaraan we verder tweedimensionale Euclidische sterren eenduidig kunnen laten beantwoorden zóó, dat aan congruente combinaties in een der veelvuldigheden congruente combinaties der overeenkomstige Euclidische ster beantwoorden, dat aan de overeenkomstige bewegingsgroep van R_4 beantwoordt de bewegingsgroep der als vast lichaam bewegelijke Euclidische ster, en dat aan congruente combinaties in de bewegingsgroep van R_4 beantwoorden congruente combinaties in de bewegingsgroep der als vast lichaam bewegelijke Euclidische ster,

uithoofde waarvan we de beide tweedimensionale veelvuldigheden *tweedimensionale Euclidische sterren* en de haar transformeerende bewegingsgroepen van R_4 *Euclidisch-driedimensionale bewegingsgroepen om een vast punt* kunnen noemen.

We zullen nu laten zien, hoe algebraïsch tot die beide resultaten te geraken is.

De Heer JAHNKE neemt van CASPARY over de zgn. „Elementairtransformatie" (zie b.v. Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereiniging XI, 4, 1902, pag. 180 en F. CASPARY, *Zur Theorie der Thêtafunktionen mit zwei Argumenten,* CRELLE's Journal Band 94, pag.

75), die de eigenschap heeft, dat een willekeurige congruente transformatie van R_4 kan vervangen worden door twee opeenvolgende elementairtransformaties. De naam „Elementardrehung" van den Heer JAHNKE schijnt mij minder gelukkig, omdat zij een symmetrische transformatie, dus geen draaiing, is. De ware beteekenis der „Elementairtransformatie" zal verderop duidelijk gemaakt worden. Voorloopig herinneren we aan haar determinantentype (zie Jahresbericht, l. c. pag. 180)

$$\left.\begin{array}{cccc} \pi_1 & -\pi_2 & \pi_3 & \pi_4 \\ \pi_2 & \pi_1 & -\pi_4 & \pi_3 \\ -\pi_3 & \pi_4 & \pi_1 & \pi_2 \\ \pi_4 & \pi_3 & \pi_2 & -\pi_1 \end{array}\right| , \quad \ldots\ldots \quad (I)$$

en merken daaruit op, dat ze *geen groep representeert*, en *geen driedimensionale eigenschappen heeft*, (wél na samenstelling met zichzelf, vgl. b.v. de stelling van den Heer JAHNKE, Jahresbericht l. c. pag. 182: „Jede endliche Drehung im R_3 läszt sich als eine Zusammensetzung aus einer Elementardrehung im R_4 mit sich selbst auffassen"; welke bewerking overigens gebonden is aan een eenmaal gekozen assenstelsel).

We zullen nu twee verschillende determinantentypen, eveneens door een stel richtingscosinussen $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$ bepaald, afleiden, die elk voor zich *wel een groep representeeren*, en *wel driedimensionale eigenschappen hebben*. Dat zullen zijn de determinanten van rechtsche en linksche gelijkhoekige dubbeldraaiing.

Lossen we uit de vergelijkingen (H) (zie *Verslagen* van 27 Februari 1904, pag. 824) de α's op, dan komt:

$$\left.\begin{array}{l} \alpha_1 = \pi_4\beta_1 + \pi_3\beta_2 - \pi_2\beta_3 + \pi_1\beta_4 \\ \alpha_2 = \pi_4\beta_2 - \pi_3\beta_1 + \pi_2\beta_4 + \pi_1\beta_3 \\ \alpha_3 = \pi_4\beta_3 + \pi_3\beta_4 + \pi_2\beta_1 - \pi_1\beta_2 \\ \alpha_4 = \pi_4\beta_4 - \pi_3\beta_3 - \pi_2\beta_2 - \pi_1\beta_1 \end{array}\right| \quad \ldots\ldots \quad (a).$$

Het determinantentype der rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing is derhalve:

$$\left.\begin{array}{cccc} \pi_4 & \pi_3 & -\pi_2 & \pi_1 \\ -\pi_3 & \pi_4 & \pi_1 & \pi_2 \\ \pi_2 & -\pi_1 & \pi_4 & \pi_3 \\ -\pi_1 & -\pi_2 & -\pi_3 & \pi_4 \end{array}\right| . \quad \ldots\ldots \quad (II)$$

Direct is te verifieeren dat dit determinantentype een groep vormt,

Evenzoo leiden we af voor de links gelijkhoekige dubbeldraaiing $(\pi_1\, \pi_2\, \pi_3\, \pi_4)$, die den halfstraal $(\alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3\, \alpha_4)$ overvoert in $(\beta_1\, \beta_2\, \beta_3\, \beta_4)$, de betrekkingen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= -\pi_4\beta_1 - \pi_3\beta_2 + \pi_2\beta_3 + \pi_1\beta_4 \\ \alpha_2 &= \quad \pi_3\beta_1 - \pi_4\beta_2 - \pi_1\beta_3 + \pi_2\beta_4 \\ \alpha_3 &= -\pi_2\beta_1 + \pi_1\beta_2 - \pi_4\beta_3 + \pi_3\beta_4 \\ \alpha_4 &= -\pi_1\beta_1 - \pi_2\beta_2 - \pi_3\beta_3 - \pi_4\beta_4 \end{aligned}\right\}, \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

waaruit volgt het determinantentype voor links gelijkhoekige dubbeldraaiing:

$$\left.\begin{matrix} -\pi_4 & -\pi_3 & \pi_2 & \pi_1 \\ \pi_3 & -\pi_4 & -\pi_1 & \pi_2 \\ -\pi_2 & \pi_1 & -\pi_4 & \pi_3 \\ -\pi_1 & -\pi_2 & -\pi_3 & -\pi_4 \end{matrix}\right\}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

en oók hiervoor is de groepeigenschap direct te verifieeren.

Noemen we (I') het determinantentype, dat ontstaat door verwisseling der rijen en kolommen van (I), dan kunnen we opmerken:

Keeren we van de onderste rij van type (II) de teekens om, dan komt het type (I').

Keeren we van de laatste kolom van type (III) de teekens om, dan komt het type (I').

Vragen we ons dus af, of elke willekeurige congruente transformatie is te vervangen door opeenvolging van een transformatie (III) en een transformatie (II), dan moet het antwoord bevestigend luiden; immers we zullen daartoe slechts hebben te nemen die transformaties (III) en (II), die behooren bij de transformaties (I'), die, achter elkaar toegepast, den gegeven beginstand in den gegeven eindstand overvoeren. (Bij de beide manieren zullen alleen de tusschenstanden verschillen daarin, dat ze elkaars spiegelbeeld ten opzichte van hun X_4-as zijn.)

Hiermee is het gestelde 1°. algebraïsch bewezen.

Tevens is gebleken, dat de beteekenis van het type (I') is een willekeurige rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing, voorafgegaan door een spiegeling volgens de X_4-as (dat is dus de X_4-as van den beginstand), of een willekeurige links gelijkhoekige dubbeldraaiing, gevolgd door een spiegeling volgens de X_4-as (dat is dus de X_4-as van den eindstand), en dat de beteekenis van het type (I) is een willekeurige rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing, gevolgd door een spiegeling volgens de X_4-as, of een willekeurige links gelijkhoekige dubbeldraaiing, voorafgegaan door een spiegeling volgens de X_4-as.

Volgens een voorgaande in deze zitting gedane mededeeling (zie dit verslag p. 926) is dus gebleken, dat de typen (I) en (I') de meest algemeene symmetrische transformatie van R_4 voorstellen, waarvan het determinantentype zich slechts door bijzondere keuze van het coördinatenstelsel vereenvoudigd heeft.

We gaan thans het gestelde 2°. bewijzen.

Uit de betrekkingen (a) voor rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing leiden we af, ter bekorting $\alpha'_2\alpha''_3 - \alpha'_3\alpha''_2$ enz. door ξ_{23} enz.; $\beta'_2\beta''_3 - \beta'_3\beta''_2$ enz. door χ_{23} enz. voorstellend:

$$\xi_{23}=(\pi_1^2+\pi_4^2)\chi_{23}+(\pi_1\pi_2+\pi_3\pi_4)\chi_{31}+(\pi_3\pi_1-\pi_2\pi_4)\chi_{12}-(\pi_2^2+\pi_3^2)\chi_{14}+$$
$$+(\pi_1\pi_2+\pi_3\pi_4)\chi_{24}+(\pi_3\pi_1-\pi_2\pi_4)\chi_{34}$$
$$\xi_{31}=(\pi_1\pi_2-\pi_3\pi_4)(\chi_{23}+\chi_{14})+(\pi_2^2+\pi_4^2)\chi_{31}-(\pi_3^2+\pi_1^2)\chi_{24}+$$
$$+(\pi_2\pi_3+\pi_1\pi_4)(\chi_{12}+\chi_{34})$$
$$\xi_{12}=(\pi_3\pi_1+\pi_2\pi_4)(\chi_{23}+\chi_{14})+(\pi_2\pi_3-\pi_1\pi_4)(\chi_{31}+\chi_{24})+$$
$$+(\pi_3^2+\pi_4^2)\chi_{12}-(\pi_1^2+\pi_2^2)\chi_{34}.$$
$$\xi_{14}=-(\pi_2^2+\pi_3^2)\chi_{23}+(\pi_1^2+\pi_4^2)\chi_{14}+(\pi_1\pi_2+\pi_3\pi_4)(\chi_{31}+\chi_{24})+$$
$$+(\pi_3\pi_1-\pi_2\pi_4)(\chi_{12}+\chi_{34})$$
$$\xi_{24}=(\pi_1\pi_2-\pi_3\pi_4)(\chi_{23}+\chi_{14})-(\pi_3^2+\pi_1^2)\chi_{31}+(\pi_2^2+\pi_4^2)\chi_{24}+$$
$$+(\pi_2\pi_3+\pi_1\pi_4)(\chi_{12}+\chi_{34})$$
$$\xi_{34}=(\pi_3\pi_1+\pi_2\pi_4)(\chi_{23}+\chi_{14})+(\pi_2\pi_3-\pi_1\pi_4)(\chi_{31}+\chi_{24})-$$
$$-(\pi_1^2+\pi_2^2)\chi_{12}+(\pi_3^2+\pi_4^2)\chi_{34},$$

waaruit volgt:

$$\xi_{23}+\xi_{14}=(\pi_1^2+\pi_4^2-\pi_2^2-\pi_3^2)(\chi_{23}+\chi_{14})+2(\pi_1\pi_2+\pi_3\pi_4)(\chi_{31}+\chi_{24})+$$
$$+2(\pi_3\pi_1-\pi_2\pi_4)(\chi_{12}+\chi_{34})$$
$$\xi_{31}+\xi_{24}=2(\pi_1\pi_2-\pi_3\pi_4)(\chi_{23}+\chi_{14})+(\pi_2^2+\pi_4^2-\pi_3^2-\pi_1^2)(\chi_{31}+\chi_{24})+$$
$$+2(\pi_2\pi_3+\pi_1\pi_4)(\chi_{12}+\chi_{34})$$
$$\xi_{12}+\xi_{34}=2(\pi_3\pi_1+\pi_2\pi_4)(\chi_{23}+\chi_{14})+2(\pi_2\pi_3-\pi_1\pi_4)(\chi_{31}+\chi_{24})+$$
$$+(\pi_3^2+\pi_4^2-\pi_1^2-\pi_2^2)(\chi_{12}+\chi_{34})$$
$$\xi_{23}-\xi_{14}=\chi_{23}-\chi_{14}$$
$$\xi_{31}-\xi_{24}=\chi_{31}-\chi_{24}$$
$$\xi_{12}-\xi_{34}=\chi_{12}-\chi_{34}.$$

Derhalve ook, als we λ_{23} enz. noemen de stellingscoëfficienten van een vlak vóór de rechts gelijkhoekige dubbeldraaiing en μ_{23} enz. de stellingscoëfficienten daarna:

$$\lambda_{23}+\lambda_{14}=(\pi_1^2+\pi_4^2-\pi_2^2-\pi_3^2)(\mu_{23}+\mu_{14})+2(\pi_1\pi_2+\pi_3\pi_4)(\mu_{31}+\mu_{24})+$$
$$+2(\pi_3\pi_1-\pi_2\pi_4)(\mu_{12}+\mu_{34})$$
$$\lambda_{31}+\lambda_{24}=2(\pi_1\pi_2-\pi_3\pi_4)(\mu_{23}+\mu_{14})+(\pi_2^2+\pi_4^2-\pi_3^2-\pi_1^2)(\mu_{31}+\mu_{24})+$$
$$+2(\pi_2\pi_3+\pi_1\pi_4)(\mu_{12}+\mu_{34})$$
$$\lambda_{12}+\lambda_{34}=2(\pi_3\pi_1+\pi_2\pi_4)(\mu_{23}+\mu_{14})+2(\pi_2\pi_3-\pi_1\pi_4)(\mu_{31}+\mu_{24})+$$
$$+(\pi_3^2+\pi_4^2-\pi_1^2-\pi_2^2)(\mu_{12}+\mu_{34})$$

$$\lambda_{23} - \lambda_{14} = \mu_{23} - \mu_{14}$$
$$\lambda_{31} - \lambda_{24} = \mu_{31} - \mu_{24}$$
$$\lambda_{12} - \lambda_{34} = \mu_{12} - \mu_{34}.$$

Op analoge wijze leiden we uit de betrekkingen (b) voor links gelijkhoekige dubbeldraaiing af de volgende betrekkingen tusschen de stellingscoëfficienten van een vlak voor en na de draaiing:

$$\lambda_{23} + \lambda_{14} = \mu_{23} + \mu_{14}$$
$$\lambda_{31} + \lambda_{24} = \mu_{31} + \mu_{24}$$
$$\lambda_{12} + \lambda_{34} = \mu_{12} + \mu_{34}$$

$$\lambda_{23}-\lambda_{14}=(\pi_1^2+\pi_4^2-\pi_2^2-\pi_3^2)(\mu_{23}-\mu_{14})+2(\pi_1\pi_2+\pi_3\pi_4)(\mu_{31}-\mu_{24})+ \\ +2(\pi_3\pi_1-\pi_2\pi_4)(\mu_{12}-\mu_{34})$$

$$\lambda_{31}-\lambda_{24}=2(\pi_1\pi_2-\pi_3\pi_4)(\mu_{23}-\mu_{14})+(\pi_2^2+\pi_4^2-\pi_3^2-\pi_1^2)(\mu_{31}-\mu_{24})+ \\ +2(\pi_2\pi_3+\pi_1\pi_4)(\mu_{12}-\mu_{34})$$

$$\lambda_{12}-\lambda_{34}=2(\pi_3\pi_1+\pi_2\pi_4)(\mu_{23}-\mu_{14})+2(\pi_2\pi_3-\pi_1\pi_4)(\mu_{31}-\mu_{24})+ \\ +(\pi_3^2+\pi_4^2-\pi_1^2-\pi_2^2)(\mu_{12}-\mu_{34}).$$

Daar nu $\Sigma(\lambda_{23}+\lambda_{14})^2 = 1$ en $\Sigma(\lambda_{23}-\lambda_{14})^2 = 1$, en de determinant

$$\left.\begin{array}{lll} \pi_1^2+\pi_4^2-\pi_2^2-\pi_3^2 & 2(\pi_1\pi_2+\pi_3\pi_4) & 2(\pi_3\pi_1-\pi_2\pi_4) \\ 2(\pi_1\pi_2-\pi_3\pi_4) & \pi_2^2+\pi_4^2-\pi_3^2-\pi_1^2 & 2(\pi_2\pi_3+\pi_1\pi_4) \\ 2(\pi_3\pi_1+\pi_2\pi_4) & 2(\pi_2\pi_3-\pi_1\pi_4) & \pi_3^2+\pi_4^2-\pi_1^2-\pi_2^2 \end{array}\right\} \quad (IV)$$

voorstelt de algemeene congruente driedimensionale transformatie om een vast punt, uitgedrukt in de vier homogeenmakende parameters, kunnen we de bewegingsgroep met het determinantentype (II) beschouwen als congruente bewegingsgroep van de tweedimensionale Euclidische ster der $(\lambda_{ik}+\lambda_{lm})$'s en de bewegingsgroep met het determinantentype (III) als congruente bewegingsgroep van de tweedimensionale Euclidische ster der $(\lambda_{ik}-\lambda_{lm})$'s; en wel volgens het determinantentype (IV) om een as met richtingscosinussen $\frac{\pi_1}{\sqrt{1-\pi_4^2}}$, $\frac{\pi_2}{\sqrt{1-\pi_4^2}}$ en $\frac{\pi_3}{\sqrt{1-\pi_4^2}}$ over een hoek gelijk aan $2\, bg \cos \pi_4$.

Noemen we dus de R_3 der $(\lambda_{ik}+\lambda_{lm})$'s de „rechtsche representeerende ruimte" of de R_r van R_4 en de R_3 der $(\lambda_{ik}-\lambda_{lm})$'s de „linksche representeerende ruimte" of de R_l van R_4, dan hebben we, dat met twee rechts (links) gelijkhoekige dubbeldraaiingen $(\pi_1' \pi_2' \pi_3' \pi_4')$ en $(\pi_1'' \pi_2'' \pi_3'' \pi_4'')$ van R_4, wier draaiingshoeken zijn $bg \cos \pi_4'$ en $bg \cos \pi_4''$, en wier draaiingsvlakkenstelsels met elkaar een hoek $bg \cos \frac{\pi_1'\pi_1''+\pi_2'\pi_2''+\pi_3'\pi_3''}{\sqrt{1-\pi_4'^2}\cdot\sqrt{1-\pi_4''^2}}$ (zie [illegible] Februari 1904 pag. 828)

maken, overeenkomen twee rotaties van R_r (R_l) over hoeken $2\, bg\, cos\, \pi_4'$ en $2\, bg\, cos\, \pi_4''$, wier assen een hoek $bg\, cos \frac{\pi_1'\pi_1''+\pi_2'\pi_2''+\pi_3'\pi_3''}{\sqrt{1-\pi_4'^2}\,.\,\sqrt{1-\pi_4''^2}}$ met elkaar maken. Met congruente combinaties in de groep der rechts (links) gelijkhoekige dubbeldraaiingen in R_4 komen dus overeen congruente combinaties in de bewegingsgroep van R_r (R_l). Daar verder de

$$\begin{array}{c} \lambda_{23}+\lambda_{14} \\ \lambda_{31}+\lambda_{24} \\ \lambda_{12}+\lambda_{34} \end{array}$$

van een vlak voorstellen de richtingscosinussen van den representant van het met dat vlak rechts gelijkhoekige stel ten opzichte van het assenstelsel $OX_r\, Y_r\, Z_r$ (gedefinieerd *Verslagen* Februari 1904 pag. 832), en evenzoo

$$\begin{array}{c} \lambda_{23}-\lambda_{14} \\ \lambda_{31}-\lambda_{24} \\ \lambda_{12}-\lambda_{34} \end{array}$$

de richtingscosinussen van den representant van het met het vlak links gelijkhoekige stel ten opzichte van het assenstelsel $OX_l\, Y_l\, Z_l$ (ib. gedefinieerd), blijken de hier ingevoerde R_r en R_l identiek met de vroeger (zie *Verslagen* Februari 1904 pag. 828) ingevoerde, zoodat ze niet alleen door hun bewegingen de rechts en links gelijkhoekige bewegingsgroepen van R_4 voorstellen, maar ook door hun halfstralen de rechts en links gelijkhoekige vlakkenstellen (met draaiingszin) van R_4, en wel zóó dat de hoek der representeerende halfstralen is de hoek der vlakkenstellen zelf.

Ook met congruente combinaties in de tweedimensionale veelvuldigheid gevormd door de rechts (links) gelijkhoekige vlakkenstellen, komen dus overeen congruente combinaties in R_r (R_l). Hiermee is het gestelde 2° in zijn vollen omvang algebraïsch bewezen.

Bij deze afleiding is tevens gebleken de beteekenis van de vier homogeenmakende parameters voor de algemeene congruente driedimensionale transformatie om een vast punt, n.l. als de richtingscosinussen van den halfstraal die de bijbehoorende rechts (links) gelijkhoekige dubbeldraaiing voorstelt van een R_4, waarvan de R_3 in kwestie de R_r (R_l) is, en het assenstelsel in R_3 de $OX_r\, Y_r\, Z_r$ ($OX_l\, Y_l\, Z_l$).

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer PH. KOHNSTAMM: „*Over de toestandsvergelijking van* VAN DER WAALS."

(Mede aangeboden door den Heer D. J. KORTEWEG.)

§ 1. De wijze, waarop met de uitbreiding der moleculen rekening gehouden moet worden bij de afleiding der toestandsvergelijking, is herhaaldelijk onderwerp van discussie geweest. Zooals bekend is, heeft VAN DER WAALS bij de eerste afleiding van zijn vergelijking, om het invoeren van afstootende elastische krachten en dus het schijnbaar in strijd komen met de onderstelling, dat alleen aantrekkende krachten werken, te vermijden, — die afmeting niet in rekening gebracht door middel van het viriaal, maar langs een geheel anderen weg. Dit verlaten van den aanvankelijk betreden weg werd door MAXWELL[1]) afgekeurd, door TAIT[2]) streng gegispt, die zijnerzijds uit de viriaalvergelijking gekomen was tot een toestandsvergelijking, zooals ook LORENTZ haar had ontwikkeld nl.

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)=\frac{RT}{v}\left(1+\frac{b}{v}\right) \quad . \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Over de waarde van dezen vorm in vergelijking met den oorspronkelijken vorm

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

is indertijd in Nature een interessante polemiek gevoerd tusschen TAIT[3]), RAYLEIGH[3]) en KORTEWEG[4]). Terwijl TAIT een vergelijking van den vorm (1) voor de eenig juiste, en de afleiding van VAN DER WAALS voor beslist onjuist hield, omdat zij nooit tot dien vorm zou kunnen leiden, meende KORTEWEG te kunnen bewijzen, dat integendeel die einduitkomst van den vorm (2) behoorde te zijn, een vorm, dien hij in hooge mate de voorkeur gaf. Deze voorkeur, uit een zuiver mathematisch oogpunt niet te rechtvaardigen, daar beide formules identiek zijn, wanneer men alléén let op de termen van de orde $\frac{b}{v}$ — en de termen van hooger orde zijn in beide gevallen verwaarloosd — laat zich gemakkelijk duidelijk maken aan wie overweegt, dat het hier physische vraagstukken geldt. Want terwijl uit den vorm (1) noch het bestaan van een minimaalvolume, noch dat van een kritisch punt

[1]) Nature **10**, p. 477.
[2]) Nature **44**, p. 546, 627; **45**, 199.
[3]) Nature **44**, p. 499, 597; **45**, 80.
[4]) Nature **45**, p. 152, 277.

kan afgeleid worden [1]), geeft, zooals bekend is, de verg. (2) beide, al is het niet numeriek juist, aan, één der tallooze gevallen, waar de vergelijking van VAN DER WAALS een veilige gids is voor het qualitatief beloop der verschijnselen, al vermag ze deze niet quantitatief weer te geven. KORTEWEG leidt daarom dan ook uit de verg. (1), (2) af [2]), door in stede van de door TAIT en LORENTZ gebruikte waarde voor het aantal botsingen : $P = \frac{\sqrt{2}\pi n s^2}{v}$ te stellen: $P = \frac{\sqrt{2}\pi n s^2}{v-b}$, de waarde, zooals ze door VAN DER WAALS en hem zelf was afgeleid.

Tot volkomen overeenstemming heeft deze discussie niet geleid, evenmin een latere discussie, tusschen BOLTZMANN [3]) en VAN DER WAALS [4]) gevoerd over de correcties, aan te brengen aan de waarde van b, die in (1) en (2) constant wordt gesteld en gelijk aan het viervoud van het volume der moleculen. Zooals bekend is, vonden JÄGER [5]) en BOLTZMANN [6]) bij eerste benadering $b_v = b_\infty \left(1 + \frac{5}{8}\frac{b}{v}\right)$ voor de b uit (1); VAN DER WAALS $b_v = b_\infty \left(1 - \frac{17}{32}\frac{b}{v}\right)$ voor die uit (2); later heeft VAN DER WAALS Jr. [7]) voor de laatste langs anderen weg $b_v = b_\infty \left(1 - \frac{3}{8}\frac{b}{v}\right)$ gevonden, zoodat zijn uitkomst, wat de termen van de orde $\frac{b}{v}$ en $\frac{b^2}{v^2}$ betreft, overeenkomt met die van JÄGER en BOLTZMANN. Hoewel zijn vader zich, in zijn sedert verschenen publicaties [8]): „geneigd noemt, de waarde $^3/_8$ als juist te erkennen," is het voor een nauwkeurig lezer niet twijfelachtig, dat die „geneigdheid" nog ruim plaats voor twijfel overlaat, zoowel wat betreft de waarde van den coëfficient $^3/_8$, als die van den volgenden coëfficient : β, die eenerzijds als 0.0958, anderzijds als 0.0369 wordt opgegeven.

---

1) Blijkbaar heeft TAIT dit niet ingezien, maar meent hij, dat het eigenaardige van vorm (2) daarin ligt, dat ze van den derden graad is ten opzichte van v; klaarblijkelijk om de rol, die de drie doorsneden der isotherm met een lijn, evenwijdig aan de v-as, in de theorie van VAN DER WAALS spelen. Maar hij vergat, dat elke toestandsvergelijking, die op geldigheid aanspraak maakt, die drie volumina zal moeten aangeven.

2) Zie ook VAN DER WAALS: Continuität 1899, p. 60.

3) Deze Verslagen VII, p. 477.

4) Deze Verslagen VII, p. 537.

5) Wien. Sitzungsber. **105**, p. 15.

6) Gastheorie, p. 152.

7) Deze Verslagen XI, p. 640.

8) Deze Verslagen XII, p. 94.

Nu is in den laatsten tijd duidelijk gebleken, van hoe overwegend belang voor een juiste toestandsvergelijking de kennis dezer correcties is. Vooreerst is het BRINKMAN [1]) gelukt aan te toonen, dat men met coëfficienten, die niet belangrijk verschillen van de door BOLTZMANN gevonden waarden, het gedrag van lucht bij 0° tusschen 1 en 3000 atm. volkomen juist kan weergeven; vervolgens heeft VAN DER WAALS [2]) getoond — zooals vroeger reeds VAN LAAR [3]) — dat met behulp van deze correcties de kritische coëfficient $\left(\frac{RT}{pv}\right)_k = 3.6$ wordt; en daarmede is een der groote afwijkingen van theorie en experiment, naar het schijnt, opgeheven. Deze laatste uitkomst stelt tevens op nieuw in 't licht, hoe groot, physisch gesproken, het verschil is tusschen een vergelijking van vorm (1) of (2), al mogen ze, mathematisch gesproken, ook al bij eerste, tweede of verdere benadering aan elkaar gelijk zijn. Immers voor geruimen tijd reeds heeft DIETERICI [4]), evenals onlangs HAPPEL [5]), aangetoond, dat met een vergelijking van den vorm

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{RT}{v}\left\{1 + \frac{b}{v} + a\frac{b^2}{v^2} + \ldots\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

met de theoretische waarde der coëfficienten de kritische coëfficient hoogstens de waarde 3 kan bereiken, en deze vorm dus nooit de experimenteele gegevens kan weergeven. Het schijnt mij daarom niet van belang ontbloot, de verschillende afleidingen der toestandsvergelijking na te gaan, om te zien, welke vorm voor de juiste moet worden gehouden. Dat onderzoek zal ons tevens in staat stellen, een oordeel te vellen in het geschil tusschen BOLTZMANN en VAN DER WAALS.

§ 2. Zooals bekend is, berust het bewijs dat VAN DER WAALS oorspronkelijk voor zijn toestandsvergelijking gegeven heeft, op twee stellingen, waarvan de eerste uitdrukkelijk genoemd wordt, terwijl de andere als van zelf sprekend zonder betoog wordt aangenomen. De eerste stelling zegt, dat het aantal botsingen in een gas met bolvormige moleculen wordt aangegeven door de reeds genoemde formule $P = \frac{\sqrt{2}\pi n s^2}{v - b}$. Nu heb ik in een andere mededeeling [6]), er reeds op gewezen, dat deze formule onjuist is en bij eerste benadering vervangen

[1]) Deze Verslagen XII, p. 756.
[2]) BOLTZMANN-Festschrift, p. 305.
[3]) Archives Teyler (2) VII.
[4]) Wied. 69, p. 685.
[5]) Drude 13, p. 352.
[6]) Dit Verslag, p. 961.

moet worden door: $P=\frac{\sqrt{2}\pi n s^2}{v}\frac{1-\frac{11}{8}\frac{b}{v}}{1-2\frac{b}{v}}$, of bij verwaarloozing der termen van hooger orde $P=\frac{\sqrt{2}\pi n s^2}{v}\left(1+\frac{5}{8}\frac{b}{v}\right)$

De andere stelling zegt, dat de druk op den wand (of een denkbeeldigen scheidingswand) omgekeerd evenredig is met de gemiddelde weglengte. Reeds KORTEWEG [1]) heeft bezwaar gevoeld tegen deze onderstelling en daarom een anderen weg gezocht om de toestandsvergelijking af te leiden; hoewel overtuigd van de juistheid der stelling, heeft ook VAN DER WAALS [2]) later een ander bewijs gegeven, omdat hij in deze stelling een onbewijsbare machtspreuk zag. Nu is echter naar het mij voorkomt, na het verschijnen van het reeds geciteerde stuk van VAN DER WAALS JR. niet meer te betwijfelen, dat deze stelling niet een onbewijsbare waarheid maar — althans in de hier gegeven formuleering — een bewijsbare onwaarheid behelst. Immers zij zegt hetzelfde als de bewering, dat de druk op de afstandssferen per vlakteeenheid, door de botsingen uitgeoefend, gelijk is aan dien op een denkbeeldigen of reëelen wand. Nu heeft echter VAN DER WAALS JR., naar het mij voorkomt overtuigend, aangetoond, dat wanneer men de termen van de orde $\frac{b}{v}$ in rekening brengt, de verhouding tusschen deze drukken, op de gangbare wijze gedefiniëerd, gelijk is aan $1-\frac{3}{8}\frac{b}{v}$.

Combineert men deze uitkomst met de zooeven genoemde waarde voor het aantal botsingen, dat den druk op de afstandssferen aangeeft, dan bemerkt men wel, dat men ook langs dezen weg als eerste correctie het viervoud van het volume der moleculen vindt, maar omtrent den eindvorm leert ons dit voorloopig nog niets omdat in de mededeeling van VAN DER WAALS JR. de verhouding der drukken niet in haar waren vorm gegeven is, maar ontwikkeld tot een oneindig voortloopende reeks met verwaarloozing der hoogere machten, waarop het juist voor den eindvorm aankomt.

Om dezen eindvorm af te leiden, kan men, als men wil vermijden van afstootende krachten te spreken, de methode gebruiken, die zich baseert op de vermeerdering van het transport van moment, door de botsingen teweeg gebracht. Men gaat daarbij uit van de opmerking,

[1]) Deze Verslagen, Tweede reeks, X, p. 362.
[2]) Continuität 1899, p. 60 vlg.

dat de hoeveelheid beweging, die zich gewoonlijk gebonden aan de moleculen met de snelheid van deze beweegt, bij een botsing zich over een zekeren afstand met oneindige snelheid voortbeweegt, wat men het beste inziet door te denken aan een centralen stoot waarbij beide moleculen hun weg vervolgen in de richting, waaruit zij kwamen, met overneming van elkaars beweging. Het is dus juist alsof zij met oneindige snelheid door elkaar heen zijn gegaan en verder niets gebeurd is, dus ook juist alsof de hoeveelheid beweging — van wier beweging de druk van het gas een gevolg is — zich niet beweegt met de snelheid der moleculen maar alsof bij iedere gemiddelde weglengte, die afgelegd wordt, een afstand wordt uitgespaard die een gemiddelde is van de afstanden der molecuul-middelpunten bij botsing. Zij de afstand die aldus gespaard wordt $^1/_3\, s\sqrt{2}$ op elke weglengte van $\frac{v}{\sqrt{2}\,\pi n s^2}$ dan is dus de vermeerdering van den druk

$$\frac{\frac{v}{\sqrt{2}\,\pi n s^2}+{}^1/_3\, s\sqrt{2}}{\frac{v}{\sqrt{2}\,\pi n s^2}}=1+\frac{b}{v}$$

Is de gemiddelde weglengte, wanneer met het elkaar bedekken van afstandssferen rekening wordt gehouden : $\frac{v}{\sqrt{2}\,\pi n s^2}\,\beta$, waar $\beta=\varphi\left(\frac{b}{v}\right)$, dan is dus de factor, waarmede rekening moet worden gehouden $1+\frac{b}{v}\beta$, en wij krijgen de streng juiste vergelijking:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)=\frac{RT}{v}\left(1+\frac{b}{v}\beta\right)\quad\ldots\ldots\quad(4)$$

Reeds KORTEWEG heeft den hier in enkele woorden geschetsten gedachtengang, uit dien later G. JÄGER (l. c.) voor het eerst tot de correctie $b_v=b_\infty\left(1+\frac{5}{8}\frac{b}{v}\right)$ kwam, streng ontwikkeld[1]), maar hij schijnt tot een ander resultaat te komen. Deze afwijking is echter slechts schijnbaar. Immers KORTEWEG zegt[2]): „de som van alle afstanden bij botsingen uitgespaard is dus $4\,APr\cos\varepsilon\, dt$[3]). De som echter van alle afstanden, waarmede de P moleculen het vlak AB in den tijd dt naderen is echter ten duidelijkste $Pr\cos\varepsilon\, dt$."

[1]) Deze Verslagen Tweede reeks X p. 362.

[2]) l. c. p. 369.

[3]) $A=\frac{b}{4v}$ in onze terminologie; v is bij KORTEWEG de snelheid der moleculen.

Nu is het m. i. onbetwijfelbaar, dat, als een aantal moleculen in den tijd dt uit eigen snelheid een weg $Pv \cos \varepsilon \, dt$ afleggen en tegelijk door de botsingen daarbij een weg $4 \, APv \cos \varepsilon \, dt$ bespaard wordt, die moleculen zich schijnbaar bewegen met een snelheid $Pv \cos \varepsilon \, dt (1 + 4A)$ en dus het aantal botsingen in die zelfde reden vermeerd is. KORTEWEG echter gaat voort: „Ten einde dus hetzelfde aantal botsingen met het vlak AB te verkrijgen, behoeven de moleculen in plaats van een weg $Pv \cos \varepsilon \, dt$ slechts een weg $Pv \cos \varepsilon \, (1 - 4A) \, dt$ af te leggen m. a. w. het aantal botsingen van dit stelsel vermeerdert in de verhouding $(1 - 4A) : 1$." Nu is tusschen beide uitkomsten slechts verschil van de orde $\frac{1}{A^2}$, en voor zoover men de grootheden van die orde wenscht te verwaarloozen, kan zeker KORTEWEG's uitkomst geaccepteerd worden. Wenscht men echter het vraagstuk *principieel* te beslissen dan kan alleen de eerste uitkomst worden aanvaard.

Immers KORTEWEG stelt het voor, alsof — de besparing van weg in aanmerking genomen — in den tijd $(1-4A)dt$ een even groote weg is afgelegd, als zonder besparing in den tijd dt. Nu wordt in den tijd dt, zonder besparing, door de moleculen afgelegd: $Pv \cos \varepsilon \, dt$, in den tijd $(1 - 4A)dt$ dus: $Pv \cos \varepsilon \, dt \, (1 - 4A)$. In den tijd dt wordt bespaard: $4 \, APv \cos \varepsilon \, dt$ in den tijd $(1 - 4A)dt$ dus: $(1 - 4A) \, 4 \, APv \cos \varepsilon \, dt$; dus is de afstand, in den tijd $(1 - 4A)dt$ door besparing en werkelijke beweging afgelegd, iets geringer (nl. $16 \, A^2 Pv \cos \varepsilon \, dt$) dan die, in den tijd dt door de werkelijke beweging alleen doorloopen [1]).

---

[1]) Misschien is KORTEWEG bij het opstellen van de in den tekst genoemde formule geleid door de oplossing van het vraagstuk voor één dimensie die hij later in Nature l. c. gegeven heeft. Hij vindt daar — strikt juist — voor den tijd, verloopende tusschen twee botsingen tegen den wand van een rij van n deeltjes van diameter λ, die zich over een totalen afstand L kunnen bewegen met een snelheid V:

$$T = \frac{V}{L - n\lambda}.$$

Deze formule herinnert meer aan de uitkomst van KORTEWEG dan aan de onze, inderdaad echter komt zij met de laatste overeen, niet met de eerste. Immers, maakt men de verhouding op van het aantal botsingen mèt en zonder besparing, dan is deze $Q = \frac{L}{L - n\lambda}$. Nu is L de totale afstand waarover de moleculen kunnen bewegen, dus de weg afgelegd door eigen beweging + besparing; $n\lambda$ is de besparing. Dus komt L overeen met $(1 + 4 \, A) \, Pv \cos \varepsilon \, dt$, $n\lambda$ met $4 \, A \, Pv \cos \varepsilon \, dt$; dus is ook hier de verhouding der botsingen $(1 + 4 \, A) : 1$. Met KORTEWEG's uitkomst $1 : (1 - 4 \, A)$ zou correspondeeren de formule $Q = \frac{L - n\lambda}{L - 2 \, n\lambda}$, die wel met de eerste overeenkomt wat betreft de termen van de orde $\frac{n\lambda}{L}$, maar die zeker niet *streng* juist is.

Wel komt met de formule voor één dimensie, wat haar physische beteekenis

§ 3. Tot verg. (4) komt men dus zonder behulp der viriaal-vergelijking en zonder dat men behoeft te spreken over afstootende krachten. Dat de invoering van deze en de bepaling van het zoogenaamde „afstootende viriaal" op de wijze als dit door LORENTZ, TAIT en BOLTZMANN gedaan is, tot dezelfde uitkomst leidt, is gemakkelijk in te zien als men in de formules, door hen gebruikt, overal voor het aantal botsingen stelt $\frac{\sqrt{2}\,\pi n s^2}{v}\beta$, in stede van $\frac{\sqrt{2}\,\pi n s^2}{v}$. De uitdrukking β is van geen der integraties afhankelijk en het afstootend viriaal levert dus $RT\frac{b}{v}\beta$ in stede van $RT\frac{b}{v}$. Men kan dit gemakkelijk inzien, zelfs zonder de bewijzen van LORENTZ en BOLTZMANN na te gaan, want het is duidelijk dat de term die in de viriaalvergelijking komt door de botsingen, evenredig moet zijn met het aantal dier botsingen, daar twee botsingen nooit in aard kunnen verschillen [1]).

Het schijnt dus alsof de theorie inderdaad leidt tot den door TAIT en DIETERICI verwachten vorm, die zich zoo slecht aan het experiment aanpast. Inderdaad echter is de uitkomst een gansch andere. Immers — zooals ik in mijn andere mededeeling in herinnering bracht — heeft β bij eerste benadering niet de gedaante: $1+\frac{5}{8}\frac{b}{v}$, zooals JÄGER en BOLTZMANN gewoonlijk schrijven, maar vindt men op den door CLAUSIUS het eerst aangegeven weg daarvoor $\dfrac{1-\frac{11}{8}\frac{b}{v}}{1-2\frac{b}{v}}$, en slechts door de deeling uit te voeren en de termen van hooger orde te verwaarloozen, komt men tot den vorm $1+\frac{5}{8}\frac{b}{v}$. Zooals ik daar verder aantoonde, wordt met inachtneming der termen van hooger orde

$$\beta=\frac{1-\frac{11}{8}\frac{b}{v}+B\frac{b^2}{v^2}\ldots+N\frac{b^n}{v^n}}{1-2\frac{b}{v}+\frac{17}{16}\frac{b^2}{v^2}+C_1\frac{b^3}{v^3}\ldots+N_1\frac{b^n}{v^n}}$$

waar n een eindig getal is.

betreft, een toestandsvergelijking overeen, waarbij van het volume een grootheid afgetrokken wordt, die een functie is van b en v, niet een formule van vorm (1); maar wij zullen zien, dat onze formule, in den tekst afgeleid, ook tot zoodanigen eindvorm voert.

[1]) Van deze eigenschap is ook door KORTEWEG en VAN DER WAALS gebruik gemaakt bij hun op pag. 949 genoemde afleiding van (2) uit (1).

Nu zijn weliswaar de verdere coëfficienten dezer reeks, op C_1 en B na, niet bekend, en men zou daaruit af kunnen leiden, dat het dan ook voorloopig onverschillig moet zijn, of men de toestandsvergelijking schrijft:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)=\frac{RT}{v}\left\{1+\frac{b-\frac{11}{8}\frac{b^2}{v}+B\frac{b^3}{v^2}+C\frac{b^4}{v^3}}{v-2b+\frac{17}{16}\frac{b^2}{v}+C_1\frac{b^3}{v^2}}\right\} \quad . \quad . \quad (6)$$

dan wel:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)=\frac{RT}{v}\left\{1+\frac{b}{v}+\frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2}+\beta\frac{b^3}{v^3}\right\} . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

maar dat besluit zou ongewettigd zijn. Immers het is mogelijk, ja zelfs waarschijnlijk, dat de coëfficienten van teller en noemer in (6) snel afnemen; het is dus mogelijk, dat door een quotient van twee vormen, die elk slechts drie of vier termen hebben, de juiste vorm goed wordt weergegeven; daaruit volgt echter geenszins, dat men ook bij den vorm (7) met drie of vier termen een groote benadering zou verkrijgen, want de coëfficienten van de hoogere machten in (7) hangen niet alleen af van de coëfficienten der *hoogere* machten in teller en noemer van (6), maar zij zijn ook functies van de coëfficienten der lagere machten 1; $^{11}/_8$; 2; $^{17}/_{16}$; en van dien aard, dat zij niet nul worden als de coëfficienten der hoogere machten in (6) dit *wel* worden. Nu verdwijnt het verschil tusschen (6) en (7) natuurlijk voor zoo groote waarden van v, dat de reeks (7) sterk convergent is, maar bij 't kritisch volume en in versterkte mate bij vloeistofvolumina treedt het onderscheid duidelijk op den voorgrond. Dit blijkt reeds uit het eenvoudige kenmerk, dat een vorm als (6) zeer goed een minimaalvolume kan opleveren; (7) alléén, als men een oneindig aantal termen in rekening brengt. En ook het reeds genoemde verschil tusschen de uitkomsten van DIETERICI eenerzijds, VAN LAAR en VAN DER WAALS anderzijds, toont aan, hoe voorzichtig men zijn moet met het invoeren van schijnbaar volkomen geoorloofde vereenvoudigingen.

§ 4. Ook de andere tot nu toe voorgestelde wegen om de toestandsvergelijking te vinden, komen tot een soortgelijken eindvorm.

Van den door BOLTZMANN aangegeven, meest directen weg[1]) is dat gemakkelijk in te zien. Immers het is duidelijk, dat zijn formule (4), die leidt tot den vorm:

---

[1]) Gastheorie p. 9.

... vien der afstands-
... met den
... een correctie
... van één af-
... van een
... bevindt, als
... overal
... We zullen dit
... vlak de
... naten werkt.
... coëfficienten
... reeds
... dat hij deze
... coëfficient,
... hij echter
... moet zijn
... wordt

$$\ldots \Big) = \ldots \quad (9)$$

... laatste
... leiden,
... toepassing
... vergelijking
... van ... men den
... volume ... maar ook over
... molecuul, met
... genomen, juist dezelfde kracht
... genomen het volume
... mag = ... gesteld worden. Nu is echter
... kleiner dan b, omdat er
afstanden ...

[1]) Continuiteit ...

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b + \frac{17}{32}\frac{b^2}{v} \ldots\right) = RT \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Nu heeft reeds VAN DER WAALS JR. (l.c.) er op gewezen, dat hier stilzwijgend verondersteld wordt, dat het oppervlak van een afstandssfeer, dat zich binnen een andere afstandssfeer bevindt, een druk $= 0$ ondervindt, en dat men dus, om consequent te zijn, ook van de deelen van het stootvlak, die binnen afstandssferen vallen, moet onderstellen dat zij een druk $= 0$ ondervinden. Hij heeft die gedachte echter niet verder uitgewerkt, naar het mij voorkomt, omdat hij de beschouwingswijze, die zijn vader tot de correctie $^{17}/_{32}$ voerde, niet genoeg naar waarde geschat heeft. Hij heeft daarom voor die beschouwing een andere, ongetwijfeld juiste, in de plaats gesteld, maar niet doen zien hoe zij aangevuld kan worden om eveneens de juiste uitkomst te geven. Maakt men echter gebruik van de door hem gemaakte opmerking, dan is het duidelijk, dat de druk, die per oppervlakte-eenheid $P = p + \frac{a}{v^2}$ schijnt te zijn, wanneer we hem op de gewone wijze denken als werkende op het totale oppervlak van het stootvlak, O, in het gas inderdaad grooter moet zijn en wel gelijk $p' = P\frac{O}{O'}$, wanneer deze druk p' slechts op het *vrije* oppervlak O' werkt. Nu is het verder duidelijk, dat de grootheid $\frac{O}{O'}$, die daardoor in den noemer van het eerste lid der toestandsvergelijking komt, identiek is met de op die plaats bij BOLTZMANN optredende grootheid. Immers ook hij bepaalt dien noemer door na te gaan, welk deel van het stootvlak binnen afstandssferen valt. Dit brengt ons tevens tot een ander inzicht. In de enkele woorden, die VAN DER WAALS aan deze afleiding der toestandsvergelijking heeft gewijd [1]), zegt hij, dat de druk niet over het totale volume der afstandssferen moet geïntegreerd worden, zooals men zou verwachten, maar over de helft daarvan. Nu ben ik daarvan van den beginne getroffen geweest en heb ik mij te vergeefs de reden ervan afgevraagd. Uit het voorgaande blijkt, dat men werkelijk over het totale volume moet integreeren en dat VAN DER WAALS de deeling door twee alleen ingevoerd heeft als compensatie van de door hem over 't hoofd geziene omstandigheid, die wij hier in aanmerking namen. Zoo kreeg hij $v - b$, in stede van $\frac{v-2b}{v-b}$, wat blijkbaar bij eerste benadering geen verschil geeft. Maar reeds de tweede benadering kon zoo niet naar behooren gevonden worden.

[1]) Continuität 1899, p. 62.

Het blijkt nu dus, dat we den druk p', op de boven aangegeven wijze bepaald, moeten integreeren over het geheele buitenoppervlak, de afstandssferen, voor zoover zij buiten elkaar vallen, daaronder begrepen [1]), en dat dus het axioma, waarvan VAN DER WAALS uitging, dat we nl. den druk op de afstandssferen en dien op den buitenwand gelijk mogen stellen, juist is, wanneer we het maar laten gelden voor den druk p'. Deze uitkomst is slechts schijnbaar in strijd met het resultaat van VAN DER WAALS JR., dat de druk P op een vasten vlakken wand zich verhoudt tot den druk P' op de afstandssferen als $1 : 1 - \frac{3}{8}\frac{b}{v}$. Immers deze drukken P en P' zijn gevonden door de totale hoeveelheid moment, bij de botsingen geleverd door den wand (en de afstandssferen), verdeeld te denken over het *totale* oppervlak, dus te rekenen dat elk oppervlakte-element evenveel bijdraagt tot den impuls; de druk p', waarvan hier sprake is, en die voor beide gelijk blijkt te zijn, wordt daarentegen gevonden door te onderstellen, dat alleen het gemiddeld *vrije* oppervlak bijdraagt tot het leveren der hoeveelheid beweging en de rest dus een druk $= 0$ ondervindt. Daaruit volgt

$$P = p' \frac{\text{vrije oppervlak stootvlak}}{\text{totale oppervlak stootvlak}} = p'\left(1 - \frac{b}{v}\right)$$

$$P' = p' \frac{\text{vrije oppervlak afstandssferen}}{\text{totale oppervlak afstandssferen}} = p'\left(1 - \frac{11}{8}\frac{b}{v}\right)$$

en dus $\frac{P'}{P} = \frac{1 - \frac{11}{8}\frac{b}{v}}{1 - \frac{b}{v}} = 1 - \frac{3}{8}\frac{b}{v}$, bij verwaarloozing der termen van hooger orde.

Het belang van het aldus aangevulde bewijs ligt voor mij daarin,

---

1) De consequentie van onze stelling: dat men de juiste toestandsvergelijking vindt door aan te nemen, dat elk oppervlakte-element, hetzij op een vlakken of gekromden wand gelegen, per oppervlakteëenheid een druk p' ondervindt, mits het niet binnen een afstandssfeer ligt, in welk geval de druk gelijk nul moet gesteld worden, zou mede brengen dat men dien druk niet integreerde over het beschikbare volume (volume verminderd met het vrije volume der afstandssferen), maar dat nog een correctie werd aangebracht in verband met het volume der afstandssferen, die door het stootvlak gesneden worden. Die correctie zou neerkomen op vermeerderen van het te integreeren volume met dat deel der afstandssferen, dat zich tusschen het stootvlak en den buitenwand bevindt, maar het is duidelijk dat dit volume evenzeer verwaarloosd mag worden als het totale volume door die beide oppervlakken ingesloten.

dat het gebruik maakt van het idee der molekuulsystemen, wier intramoleculaire krachten niet in de viriaalvergelijking behoeven te worden opgenomen, mits men dan slechts den druk, over het geheele volume dier systemen geïntegreerd, in het viriaal opneemt. Op de groote voordeelen van zulk een beschouwingswijze, door VAN DER WAALS in zijn dissertatie reeds aangestipt en later uitgewerkt, behoef ik niet te wijzen; de mededeelingen van VAN DER WAALS over de toestandsvergelijking en de theorie der cyclische beweging zijn het sprekendst bewijs voor haar waarde.

Nu is er weliswaar nog een verschil tusschen ons geval en de gevallen, waarop in de genoemde mededeelingen deze beschouwingswijze wordt toegepast. Immers in de laatste bestaan er, naar wij onderstellen, werkelijk blijvende atoomsystemen, terwijl in ons geval twee moleculen, wier afstandssferen over elkaar vallen en die dus als systeem gedacht worden, slechts uiterst kort bijeen blijven. Maar wij zien, dat wij tot de juiste uitkomst komen door aan te nemen, dat ook het deel van het stootvlak, dat binnen afstandssferen ligt, deel uit maakt van een „systeem", en dus de daarop uitgeoefende kracht niet medetelt [1]). Deze uitkomst is ook a priori geenszins onwaarschijnlijk te achten, immers dat deel van het stootvlak heeft juist dezelfde essentiëele eigenschap als de andere deelen van „systemen", nl. binnen afstandssferen te vallen, terwijl in de genoemde mededeelingen deze onderstelling omtrent het stootvlak niet noodig was, omdat daar de systemen nog door andere eigenschappen gekenmerkt worden, die het stootvlak niet bezit, b.v. gedurende betrekkelijk langen tijd deel uit te maken van hetzelfde systeem.

§ 5. De uitkomst, in de vorige § verkregen, stelt ons nu in staat, ook de eerste bewijsmethode van VAN DER WAALS te gebruiken, om den eindvorm te bepalen, zonder van het viriaal gebruik te maken. Immers wij hebben gezien, dat de druk P op den wand, als de druk op de afstandssferen P' is, bepaald is door

---

[1]) De eigenlijke beteekenis van het invoeren dier systemen kan men aldus uitdrukken, dat men den toestand van één gegeven oogenblik gefixeerd denkt, en rekening houdt met de aldus ontstaande systemen van meer dan één afstandssfeer. Daardoor wordt ook het paradoxale (zie V. D. WAALS JR. l. c. p. 644) weggenomen, dat er in ligt, dat men den druk $=0$ stelt op die plaatsen, die juist een botsing gehad hebben of zullen hebben nl. de punten, die zich in afstandssferen bevinden. Immers in dezen gefixeerden toestand zijn die punten werkelijk gevrijwaard tegen de botsingen van alle *andere* moleculen, dan die tot hun systeem behooren en wier druk dus als een intra-moleculaire kracht mag beschouwd worden.

$$\frac{P}{P'} = \frac{\frac{\text{vrije}}{\text{totale}}\ \text{oppervlak stootvlak}}{\frac{\text{vrije}}{\text{totale}}\ \text{oppervlak afstandssferen}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Nu is de druk op de afstandssferen, zooals blijkt uit CLAUSIUS' formule voor de weglengte, evenredig aan

$$\frac{\frac{\text{vrije}}{\text{totale}}\ \text{oppervlak afstandssferen}}{\text{beschikbaar volume}}$$

zoodat wij hieruit voor P vinden

$$P = f \frac{\frac{\text{vrije}}{\text{totale}}\ \text{oppervlak stootvlak}}{\text{beschikbaar volume}}$$

De beteekenis van f vinden wij door het volume der moleculen gelijk nul te stellen; het blijkt dan, dat $f = RT$ is, zoodat de toestandsvergelijking wordt

$$P \frac{\text{beschikbaar volume}}{\frac{\text{vrije}}{\text{totale}}\ \text{oppervlak stootvlak}} = RT$$

identiek met (9).

Verg. (10) doet ons tevens inzien, wat de physische beteekenis der grootheden is, door VAN DER WAALS Jr. in zijn bewijs met behulp van het viriaal gebruikt. Immers hij integreert den druk P over het volume v, den druk P'' over het volume b, zoodat de toestandsvergelijking wordt

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b \frac{\frac{\text{vrije}}{\text{totale}}\ \text{oppervlak afstandssferen}}{\frac{\text{vrije}}{\text{totale}}\ \text{oppervlak stootvlak}}\right) = RT \quad . \quad . \quad (11)$$

wat men trouwens reeds door het genoemde stuk (speciaal p. 645) goed te lezen, kan inzien.

Hoewel het mij niet duidelijk is, waarom hier over de helft van het volume der afstandssferen geïntegreerd moet worden, moet ik erkennen, dat de uitkomst — waartoe men ook zonder het bedoelde bewijs kan komen, door eenvoudig de uitkomsten van (6) en (9) identiek te stellen — juist is. Voor berekeningen kan misschien formule (11), die zich het nauwst aansluit aan den oorspronkelijken vorm van VAN DER WAALS, goede diensten bewijzen. Ik had gehoopt, de aldus verkregen formule te kunnen gebruiken om de nog bestaande verschillen tusschen experiment en theorie althans gedeeltelijk te doen

verdwijnen, met name het groote verschil in de waarde van $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_K$.
Tot nu toe hebben die pogingen nog niet den gewenschten uitslag gegeven en het is gemakkelijk in te zien, dat dit ook niet zal kunnen, zoolang wij bijv. den teller van (11) niet veel nauwkeuriger kennen dan thans. Het is duidelijk, dat deze teller krachtens zijn physische beteekenis nooit nul zal kunnen worden voor volumina grooter dan het minimaalvolume; nu kennen wij dien teller echter slechts in de gedaante $1 - \frac{11}{8}\frac{b}{v}$, een uitdrukking die nul wordt voor zeer veel grootere volumina, ja zelfs voor de gewone vloeistofvolumina. Voor deze volumina zal dus het aanbrengen van de correctie $1 - \frac{11}{8}\frac{b}{v}$ in plaats van voordeelig, nadeelig werken. Eerst als de mathematische vorm van twee van de drie grootheden: $\frac{\text{vrije}}{\text{totale}}$ oppervlak afstandssferen; $\frac{\text{vrije}}{\text{totale}}$ oppervlak stootvlak; beschikbaar volume, nauwkeuriger bekend is, zal men dus het recht hebben, betere aansluiting van experiment en theorie te verwachten.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer PH. KOHNSTAMM: *„Over de vergelijkingen van* CLAUSIUS *en* VAN DER WAALS *voor de gemiddelde weglengte en het aantal botsingen."*

(Mede aangeboden door den Heer D. J. KORTEWEG).

Verschillende van de methoden, die voorgesteld zijn om de toestandsvergelijking af te leiden, maken gebruik van formules voor de gemiddelde weglengte. Het is dus niet te verwachten dat men tot onbetwijfelbare uitkomsten zal komen voor de eerste, zoolang niet overeenstemming is verkregen omtrent de laatste grootheid. Nu is het van algemeene bekendheid dat VAN DER WAALS voor de weglengte en het aantal botsingen in een gas met volkomen harde, volkomen elastische, bolvormige moleculen heeft gevonden

$$l = \frac{v-b}{\pi n s^2}\,\frac{\bar{u}}{\bar{r}} \qquad P = \frac{\pi n s^2}{v-b}\,\bar{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Niet even algemeen bekend schijnt het te zijn, dat CLAUSIUS [1]), en in

[1]) Kinetische Theorie der Gase, p. 60.

overeenstemming met hem JÄGER [1]) en BOLTZMANN [2]), tot andere uitkomst zijn gekomen, n.l.

$$l = \frac{v}{\pi n s^2} \cdot \frac{\bar{u}}{\bar{r}} \cdot \frac{1 - 2\dfrac{b}{V}}{1 - \dfrac{11}{8}\dfrac{b}{V}} \qquad P = \frac{\pi n s^2}{v} \cdot \bar{r} \cdot \frac{1 - \dfrac{11}{8}\dfrac{b}{v}}{1 - 2\dfrac{b}{v}} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Het is duidelijk, dat minstens één dezer stellen onjuist moet zijn, en het schijnt mij niet twijfelachtig dat dit (1) is. Zooals bekend is, is formule (1) door VAN DER WAALS gevonden door het aanbrengen van een correctie aan CLAUSIUS' oorspronkelijke formule [3])

$$l = \frac{v}{\pi n s^2} \cdot \frac{\bar{u}}{\bar{r}} \qquad P = \frac{\pi n s^2}{v} \bar{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Nu is het gemakkelijk aan te toonen, dat *deze* correctie ten onrechte aan (3) aangebracht is. Men kan dit zonder veel moeite doen, hetzij door het oorspronkelijk bewijs van CLAUSIUS voor (3) geldig te maken, met inachtneming van de redenen, die tot de bedoelde correctie leiden, hetzij door gebruik te maken van VAN DER WAALS' bewijsmethode voor (1), die inderdaad tot (3) voert. Kortheidshalve wil ik mij hier beperken tot het aanwijzen van de fout in den gedachtengang, die VAN DER WAALS [4]) en daarna KORTEWEG [5]), tot het aanbrengen dier correctie heeft geleid. Die gedachtengang komt in hoofdzaak hierop neer. Eerst wordt betoogd, dat stel (3) geldt voor een gas, waarvan de moleculen schijven zijn van gelijken diameter en aard als de bedoelde bollen, welke schijven voorts de eigenschap bezitten, zich loodrecht te stellen op de richting van hun relatieve beweging ten opzichte van een molecuul, waarmede zij gaan botsen. Daarna wordt aldus betoogd dat voor bollen stel (1) moet gelden. (Ik ontleen deze passage aan het bewijs van KORTEWEG [6]), waarmede dat van VAN DER WAALS geheel overeenstemt).

„Thans is evenwel het oogenblik gekomen om de onjuiste onderstelling — ingevoerd in § 3 — te verwijderen en de schijven op nieuw door bollen te vervangen. Het gevolg daarvan zal niet zijn, dat de aard der botsingen verandering ondergaat, want eenig molecuul M, 't welk zijn weg voortzettende eenige schijf zoude bereikt hebben,

[1]) Wien. Sitzungsber. **105**, p. 97.
[2]) BOLTZMANN Gastheorie, p. 164.
[3]) Pogg. **105**, p. 239.
[4]) Deze verslagen. Tweede reeks, X. 321. Continuität 1899. p. 45 vlg
[5]) Deze verslagen. Tweede reeks, X. p. 349.
[6]) l. c., p. 355.

zal onfeilbaar vóór dien tijd het oppervlak van den bol, dien wij er thans voor in de plaats zetten, bereiken. Alle moleculen zullen dus tot botsing geraken met dezelfde moleculen, wier schijven wij ondersteld hebben, dat door hunne middelpunten werden doorsneden; maar al deze botsingen zullen iets vroeger plaats hebben, d. w. z. de wegen zullen worden bekort." Uit deze verkorting der wegen volgt dan de vermeerdering van het aantal botsingen, daar dit aantal omgekeerd evenredig is met de weglengte.

Dat nu dit betoog niet alleen zijn uitvinders, maar nog daarna zoo velen heeft kunnen bedriegen, ligt uitsluitend aan het dubbelzinnig gebruik van het woord weglengte. Vermijdt men dit, dan zal ieder de gemaakte vergissing doorzien; want inderdaad komt dit betoog hierop neer: In zekeren tijd bereiken een aantal deeltjes zeker oppervlak A; nu bereikt elk deeltje een oppervlak B iets eerder, dus bereiken in gelijken tijd meer deeltjes B dan A. Op essentieel dezelfde wijze zou men kunnen aantoonen, dat van verticaal neervallende regendruppels méér een spits dak treffen, dan een plat van gelijke doorsnede. Die fout zal niemand maken, omdat het duidelijk is, dat het aantal op het dak vallende regendruppels uitsluitend afhangt van de grootheden, die den stroom dier druppels beheerschen en van de doorsnede van het dak. Hetzelfde geldt voor de moleculen; en de grootheden, die de grootte van den molecuulstroom bepalen, zijn alleen de snelheid der moleculen, de wet der snelheidsverdeeling, die dezelfde is, van welken vorm de moleculen zijn, en het aantal moleculen per volumeëenheid.

Ik zeide reeds, dat de tegengestelde meening alleen haar kracht putte uit het dubbelzinnig gebruik van het woord „weglengte". Ook van de regendruppels zou men terecht kunnen zeggen, dat de weg (weglengte) dien zij afleggen, om van een bepaald punt tot het dak te komen, verkort wordt, als dit dak spits wordt gedacht. Evenzoo kan men van de moleculen zeggen, dat de weg (weglengte) *van een bepaald vast punt* tot den bol korter is dan tot de schijf, maar dit is niet de *gemiddelde* weglengte en natuurlijk is alleen deze omgekeerd evenredig aan het aantal botsingen. De juistheid van deze bewering is gemakkelijk in te zien met behulp van onverschillig welke der schijnbaar verschillende definities voor de weglengte. Ik zal mij, kortheidshalve, bepalen tot die, volgens welke de gemiddelde weglengte van moleculen, die zich met de snelheid c bewegen, gevonden wordt door na te gaan, hoeveel moleculen binnen zeker tijdsinterval botsen tegen een bepaald molecuul, op te tellen de wegen, door elk van die moleculen doorloopen tusschen deze botsing en de daaraan voorafgaande, en die som te deelen door het aantal dier moleculen.

Stellen wij ons nu voor, de gemiddelde weglengte te bepalen van de moleculen, die met een snelheid c, uit een richting PP', botsen eenerzijds tegen de schijf S, anderzijds tegen het boloppervlak B (Fig. 1). Wij zullen deze moleculen de moleculen der bedoelde groep noemen. Het is zonder betoog duidelijk, dat een molecuul der bedoelde groep, welks laatste botsing vóór het B of S bereikte, plaats vond in een punt A [1]) een korter weg zal hebben tot B, dan tot S. In zoover hebben dus VAN DER WAALS en KORTEWEG ongetwijfeld gelijk. Maar hieruit volgt geenszins, dat ook de *gemiddelde* weglengte in 't eerste geval kleiner is. Immers het is duidelijk, dat onder de moleculen der bedoelde groep, die in het beschouwde tijdsinterval, T, S bereiken, sommige zijn, die hun laatste botsingspunt vlak bij S hebben, b.v. in D. Deze moleculen met hun zeer geringe weglengte tellen dus niet mee voor de groep, die B bereikt. Daarentegen zullen er andere zijn, wier laatste botsingspunt zoo ver van B verwijderd is, b.v. in E, dat zij in het beschouwde tijdsinterval T, wel B, maar niet S kunnen bereiken; zij zullen dus wel meetellen voor B, niet voor S. Dat door het in acht nemen van deze omstandigheden de gemiddelde weglengte onveranderd blijft, ziet men het beste, door de ruimte,

Fig. 1.

waarin de laatste botsingspunten liggen, verdeeld te denken door vlakken, evenwijdig aan B of S. Het is duidelijk, dat alle moleculen, die hun laatste botsingspunt hebben in gelijk genummerde vakken (Fig. 2) dezelfde weglengte hebben; eveneens duidelijk, dat die botsingspunten over het geheele volume gelijkmatig zijn verdeeld en

[1]) Wij zullen zoodanig punt voortaan het „laatste botsingspunt" noemen. Dit is dus het punt, waarin de botsing plaats grijpt, die een molecuul doet overgaan in de „bedoelde groep". De botsing tegen B of S doet het molecuul weer uit die groep uittreden.

dat het volume der gelijkgenummerde vakken gelijk is, zoodat ook de gemiddelde weglengte gelijk moet zijn.

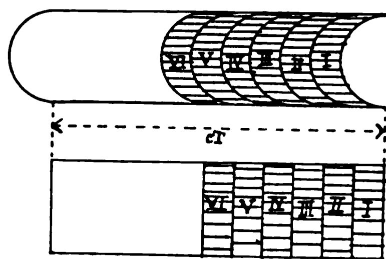


Fig. 2.

Ware dus de door VAN DER WAALS aangegeven rede van correctie de eenige, dan zou formule (3) ongewijzigd streng geldig zijn; dit is echter niet het geval, daar er een andere rede voor correctie bestaat, waarmede wij echter tot nu toe niet rekening hielden, daar deze invloed door VAN DER WAALS en KORTEWEG bij hun berekeningen uitdrukkelijk uitgesloten werd, door VAN DER WAALS in de volgende woorden [1]: „Deze formule — nl. (1) — moet slechts gelden, zoolang de kans, dat meer dan 2 moleculen tegelijk botsen, gelijk 0 mag gerekend worden met betrekking tot de kans, dat slechts twee met elkander in botsing komen." Scherper heeft KORTEWEG dit aldus uitgedrukt [2]: „For a short time after each collision the possibilities of fresh collisions are considerably influenced by the proximity of the departing molecule. This influence, certainly of very difficult mathematical treatment, is disregarded in my calculations." Met dien invloed heeft CLAUSIUS voor 't eerst rekening gehouden [3]) waardoor hij tot formule (2) kwam. Ik wil zijn bewijs hier even bespreken, daar het leiden kan tot een nog meer benaderde waarde van de weglengte, zelfs in principe tot het opstellen van een strikt juiste vergelijking, die wij noodig zullen hebben bij de afleiding der toestandsvergelijking.

CLAUSIUS (l.c.) denkt zich het algemeene geval van een punt, zich bewegende in een volume W tusschen allerlei stilstaande oppervlakken. Hij berekent de kans, dat het punt bij de beweging dl een oppervlak-element ds zal treffen, door een oogenblik het punt als stilstaande te beschouwen en het oppervlakte-element de tegengestelde snelheid te geven. Is θ de hoek van de normaal op het element met de bewegingsrichting, dan is de kans, dat het punt ligt in den cylinder $\cos\theta\, ds\, dl$, gelijk aan $\frac{\cos\theta\, ds\, dl}{W}$. Brengt men dit in verband met de kans van optreden van zulk een hoek θ, en integreert over alle hoeken, dan vindt men voor de totale kans, dat het element getroffen wordt $\frac{dS}{4W}\, dl$, dus voor het totale oppervlak $\frac{S}{4W}\, dl$, zij de gemiddelde snelheid $\bar{u}$, dus $dl = \bar{u}\, dt$

[1]) l. c p. 336.
[2]) Nature 45 p. 152.
[3]) Pogg. Erg.bd. 7 p. 244, vgl. Kinetische Theorie der Gase l. c.

dan is

$$P = \frac{S\bar{u}}{4W} \qquad l = \frac{4W}{S\bar{u}}.$$

Deze afleiding blijft strikt juist, zoolang alle oppervlakte-elementen gelijke kans hebben, geraakt te worden en alle volume-elementen gelijke kans, het punt te bevatten. Mochten er elementen zijn waarvoor die kans nul is, dan moeten zij bij de integratie niet worden meegeteld. Denkt men zich de oppervlakken bewegelijk, dan is het duidelijk, dat men nog op de bekende wijze de gemiddelde relatieve snelheid moet invoeren.

Uit deze algemeene formule nu, valt het CLAUSIUS zeer gemakkelijk, ook voor ons geval P en l te bepalen. Hij heeft daartoe slechts de opmerking te maken, dat bij een botsing het middelpunt van het eene molecuul zich noodzakelijk op de afstandssfeer van het andere moet bevinden. Willen wij dus het aantal botsingen van dit eerste nagaan, dan behoeven wij slechts te vragen, hoe groot de kans is, dat dit molecuul het oppervlak, gevormd door de afstandssferen, zal treffen.

Wij krijgen dus

$$l = \frac{v}{\pi n s^2} \frac{\bar{u}}{\bar{\bar{r}}} \qquad P = \frac{\pi n s^2}{v} \bar{r}$$

Nu maakt CLAUSIUS echter de opmerking, dat niet alle oppervlakte-elementen getroffen kunnen worden door het bewegende punt, n.l. degene niet, die zich binnen afstandssferen bevinden. Eveneens moet van het volume v het volume worden afgetrokken, dat zich binnen afstandssferen bevindt. Door de grootte deze oppervlakte-elementen bij eerste benadering te bepalen verkrijgt CLAUSIUS

$$l = \frac{v}{\pi n s^2} \frac{\bar{u}}{\bar{\bar{r}}} \frac{1 - 2\frac{b}{v}}{1 - \frac{11}{8}\frac{b}{v}} \qquad P = \frac{\pi n s^2}{v} \bar{r} \frac{1 - \frac{11}{8}\frac{b}{v}}{1 - 2\frac{b}{v}} \quad \ldots \text{(2)}$$

Het is duidelijk, dat de in deze formules voorkomende breuk $\frac{1 - 2\frac{b}{v}}{1 - \frac{11}{8}\frac{b}{v}}$ slechts de eerste benadering is van de meer algemeene

$$\frac{\text{beschikbaar volume}}{\frac{\text{vrije}}{\text{totaal}} \text{ oppervlak afstandssferen}}$$

Wil men deze breuk meer nauwkeurig bepalen, dan moet bij den

noemer dezer breuk opgeteld worden het oppervlak, dat zich bevindt binnen twee afstandssferen te gelijk, daar men dit in den term $\frac{11}{8}\frac{b}{v}$ te veel heeft afgetrokken; bij de bepaling dezer breuk is nl. aangenomen, dat alle afstandssferen buiten elkaar vallen. Maar dit is niet de geheele term van de orde $\frac{b^2}{v^2}$, zooals BOLTZMANN[1]) aangetoond heeft, want bij de bepaling der grootheid $\frac{11}{8}\frac{b}{v}$ is een onderstelling gemaakt die alleen geldt bij verwaarloozing der termen met $\frac{b^2}{v^2}$.

Voorts moet men den teller aanvullen met het volume der afstandssferen, dat zich binnen andere afstandssferen bevindt, en dus in den term $2b$ te veel is afgetrokken. Men komt aldus tot een vorm

$$\beta = \frac{1 - \frac{11}{8}\frac{b}{v} + B\frac{b^2}{v^2} + \ldots + N\frac{b^n}{v^n}}{1 - 2\frac{b}{v} + \frac{17}{16}\frac{b^2}{v^2} + C_1\frac{b^3}{v^3} + \ldots + N_1\frac{b^n}{v^n}} \quad . \quad . \quad (4)\ ^2)$$

waar n een eindig getal is; immers een punt kan in niet meer dan een eindig aantal afstandssferen te gelijk liggen, naar VAN LAAR[3]) waarschijnlijk gemaakt heeft, in niet meer dan twaalf. Men moet echter in 't oog houden, dat de grootheid v die in β voorkomt niet het *volume* v, maar het *beschikbaar* volume voorstelt en deze grootheid dus eerst bepaald zou moeten worden uit de n^e machts-vergelijking:

$$v_n = v - 2b + \frac{17}{16}\frac{b^2}{v_n} + C_1\frac{b^3}{v_n^2} \ldots N_1\frac{b^n}{v_n^{n-1}}$$

Over de coëfficienten, die in de grootheid β voorkomen, laat zich weinig zeggen. Zooals BOLTZMANN[4]) heeft aangetoond, behoeven zij om de door hem genoemde omstandigheid, niet afwisselend van teeken te zijn zooals men zou verwachten zonder die omstandigheid in rekening te brengen. Zoo is bijv., naar BOLTZMANN aangetoond heeft, C_1 niet negatief, maar positief. Voorloopig is er, om de uiterst langwijlige berekeningen, die uit te voeren zouden zijn, ook weinig kans op, dat verdere coëfficienten zullen worden bepaald. Toch zal formule (4) ons reeds in dezen vorm van nut kunnen zijn voor de afleiding der toestandsvergelijking.

---

1) Deze Verslagen VII p. 477.

2) Tot denzelfden vorm voeren, verder voortgezet, de ontwikkelingen van BOLTZMANN's Gastheorie pag. 148 en volgende.

3) Arch. TEYLER (2) VII laatste pagina.

4) Deze verslagen VII p. 477.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS, biedt een mededeeling aan van Mej. J. REUDLER: *„Eenige opmerkingen over* SYDNEY YOUNG's *distillatieregel.*

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN.)

Voor eenigen tijd werd door SYDNEY YOUNG een regel van gefractioneerde distillatie gegeven [1]), die op het eerste gezicht zeer vreemd schijnt. Volgens dien regel toch zou bij distillaties met een goeden distillatieopzet het gewicht van het distillaat, dat beneden het gemiddelde van de kooktemperaturen der componenten overgaat, bijna gelijk zijn aan het gewicht der meest vluchtige component, ook wanneer de scheiding ver van volkomen is. Die overeenstemming zou zoo groot zijn, dat YOUNG er zelfs een algemeenen regel van quantitatieve analyse op baseeren kon; althans voor stoffen wier kookpunt niet al te dicht bijeen ligt. Nu geleek het echter onwaarschijnlijk, dat die regel steeds zou uitkomen, geheel onafhankelijk van den aard der Tx-lijnen en van de samenstelling van het mengsel, waarvan men uitgaat. Daarom heb ik eenige mengsels gedistilleerd, o.a. ook met den door YOUNG beschreven distillatie-opzet, dien hij „evaporator" genoemd heeft.

Ik begon met enkele van de voorbeelden, ook door YOUNG gekozen, en zag inderdaad den regel daarvoor bevestigd. Daarop trachtte ik de grenzen van zijn geldigheid vast te stellen, door een mengsel met zeer steile Tx-lijn te nemen, zoodat nauwkeurig kon worden nagegaan, wat er gebeurt, wanneer de distillatie wordt afgebroken boven of beneden het gemiddelde kookpunt. Ik nam daartoe benzol (kookpunt 79°,6) en aniline (kookpunt 180°) en begon met zoodanige samenstelling, dat het aanvangskookpunt reeds moest liggen boven het gemiddelde van de kookpunten der componenten, in de meening, dat in dit geval YOUNG's regel zeker niet zou kunnen uitkomen. Toch werd ook nu de regel bevestigd, maar het verloop der distillatie leerde tevens zijn karakter kennen. Want het bleek, dat, onafhankelijk van de samenstelling van het mengsel, zelfs wanneer dit uit 4 °/₀ benzol en 96 °/₀ aniline bestond en dus een thermometer, dien ik in de vloeistof geplaatst had, reeds in het begin der distillatie bijna 180° wees, de temperatuur boven in den opzet langen tijd constant op 80° bleef, en dan plotseling zeer snel tot 180° steeg, zoodat de distillatie met hetzelfde gevolg zeer veel boven of beneden het gemiddelde, 129° 8, had afgebroken kunnen worden. Het bleek m. a. w. dat met YOUNG's

[1]) J. Chem. Soc. **81** 752.

toestellen reeds bij éénmalige distillatie een bijna volkomen scheiding werd bereikt. Dat dan de bedoelde regel geldt, spreekt van zelf.

Daar, waar de *Tx*-lijn minder helt, zooals bij benzol en toluol vond ik toch steeds, dat de thermometer gedurende het grootste deel der distillatie in de buurt bleef van het kookpunt der meest vluchtige stof, en dan plotseling sterk steeg, daarbij de middentemperatuur snel passeerend, zoodat ook hier het afbreken bij de temperatuur die het *midden* is tusschen de kooktemperaturen der componenten, niet essentiëel is.

Waar dit niet het geval is, zooals bij distillatie met minder goede opzetten of bij mengsels met zeer vlakke *Tx*-lijn, gaat de regel niet door. Als voorbeeld geef ik de volgende drie distillaties, waarvan de eerste, waar een mengsel met sterk hellende *Tx*-lijn gedistilleerd is met den evaporator, in overeenstemming is met den regel; terwijl de tweede, waar hetzelfde mengsel met een gewonen rechten opzet en vooral de derde, waar een mengsel met vlakke *Tx*-lijn met den evaporator gedistilleerd is, van den regel afwijken.

Distillatieopzet	Component	Kookpunt	Gewicht der componenten in gr.	Overgedistilleerd beneden middentemp. in gr.
Evaporator	Benzol	79°,6	60,8	60,6
	Toluol	110°,8	54,6	
Rechte opzet	Benzol	79°,6	50,0	46,2
	Toluol	110°,8	50,0	
Evaporator	Chloorkoolstof	77°,0	71,4	107,7
	Benzol	79°,6	98,3	

Young geeft zelf dan ook zijn regel alleen voor mengels, die niet moeilijk te splitsen zijn en bovendien gedistilleerd worden met behulp van sterk scheidende opzetten.

Ik meen te mogen besluiten, dat de regel eenvoudig berust op de splitsing van het mengsel in zijn componenten, en dat men onder wat Young noemt: een ver van volkomen scheiding, toch alleen die gevallen moet verstaan, waar na afloop der distillatie een kleine fractie van de meeste vluchtige stof in de kolf is achter gebleven, en van de minst vluchtige in het distillaat aanwezig is. Dat beide hoeveelheden dan

weinig in gewicht zullen verschillen en dus de afwijking van den regel betrekkelijk klein is, is, dunkt me, niet verwonderlijk.

Ik meen dus te hebben aangetoond, dat YOUNG's regel wel een bewijs geeft van de uitstekende werking van YOUNG's distillatie-opzetten, maar dat men er, uit het oogpunt van quantitatieve analyse, niets anders in moet zien dan een toepassing van de meest voor de hand liggende handelwijze, dat men nl. één stof uit een mengsel in zuiveren staat afzondert, om haar dan afzonderlijk te wegen.

Natuurk. Lab. der Universiteit. *Amsterdam.*

Scheikunde. — De Heer VAN BEMMELEN biedt eene mededeeling aan van den Heer H. P. BARENDRECHT over: „*Enzym-werking.*"

(Mede aangeboden door den Heer W. EINTHOVEN).

Het volgende is een voorloopige mededeeling van den schrijver over zijn studie van de enzym-werkingen gedurende de laatste twee jaar.

Van den aanvang af was schrijvers doel te zien, in hoeverre een voortgezet onderzoek van eenvoudige enzym-werkingen overeenstemming zou brengen met de hypothese, dat de enzymen door straling hun katalytische werking uitoefenen. Uitganspunt dezer hypothese was de eigenaardigheid van de werking der enzymen, die deze zoo scherp onderscheidt van die der zuren. Een graphische voorstelling van de werking eener zelfde zuur- of enzym-hoeveelheid gedurende denzelfden tijd op verschillend geconcentreerde rietsuiker-oplossingen b. v. maakt dit verschil dadelijk zeer duidelijk.

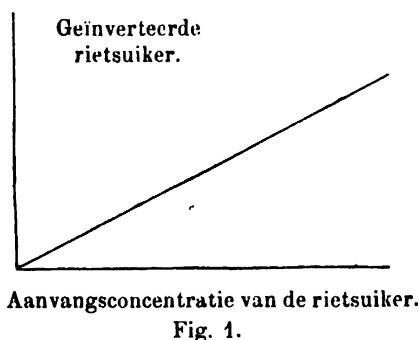


Fig. 1.

Fig. 1 geeft een schema van de inversie door zuren. De lijn, die recht blijft, wijst aan dat de hoeveelheid omgezette rietsuiker evenredig blijft met de aanvangsconcentratie.

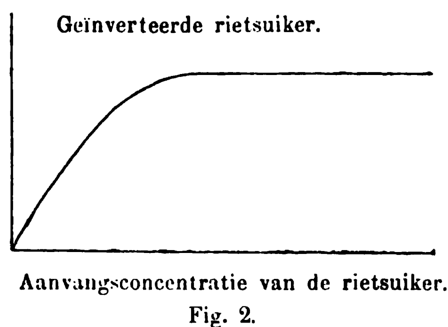


Fig. 2.

Bij enzymen wordt het algemeene beeld door fig. 2 weergegeven. Bij de rietsuiker-inversie b.v. blijft de lijn tot 0.1°/₀ aan-

vangsconcentratie een rechte, daarna buigt zij naar de x-as en wordt blijvend evenwijdig hieraan.

Dit karakteristieke gedrag van de enzymen wordt nu onmiddelijk verklaard door de verder te ontwikkelen stralingstheorie.

Houden wij ons eenvoudigheidshalve aan het voorbeeld van de invertine-werking en denken wij ons naast elkaar twee rietsuikeroplossingen, een van $20^{0}/_{0}$ en een van $10^{0}/_{0}$. In de oplossing van $20^{0}/_{0}$ zal de straling om elk enzymdeeltje betrekkelijk spoedig geabsorbeerd zijn door de omringende rietsuiker-moleculen, in die van $10^{0}/_{0}$ zal de spheer, waartoe de enzym-werking zich kan uitbreiden, grooter zijn. Zoolang de oplossing geconcentreerd genoeg is om alle straling, van een enzym-deeltje uitgaande, ten slotte toch door een suiker-molecuul op te vangen, vóor dat de afstand zoo groot geworden is, dat de stralingsintensiteit te kort schiet om omzetting teweeg te brengen, zal een enzymdeeltje ook steeds dezelfde werking moeten uitoefenen. Men zou een enzymdeeltje in geconcentreerde suikeroplossingen kunnen vergelijken met een lichtbron in mist van verschillende dichtheid. Hoe dichter de mist, hoe kleiner de spheer om de lichtbron, die alle licht absorbeert.

Wanneer rietsuiker echter de straling van invertine absorbeert, moeten wij hetzelfde in meerdere of mindere mate verwachten van de omzettingsprodukten. Reeds door dat mede-absorbeeren van de werkzame stralen zullen deze vertragend op de omzetting moeten werken.

Nu gaven mijne proefnemingen, vele malen herhaald, als uitkomst, dat de inversie van rietsuiker door invertine, bereid uit zorgvuldig gedroogde gist (later zal de belangrijke invloed van de bereidingswijze der invertine besproken worden) evenveel vertraagd wordt door glucose, levulose en invertsuiker.

Zoo werd door dezelfde hoeveelheid gist-extract in dezelfde omstandigheden geinverteerd[1]) uit:

$10^{0}/_{0}$ rietsuiker	$49.3^{0}/_{0}$
$10^{0}/_{0}$ rietsuiker + $5^{0}/_{0}$ glucose	$38.5^{0}/_{0}$
$10^{0}/_{0}$ rietsuiker + $5^{0}/_{0}$ levulose	$38.3^{0}/_{0}$
$10^{0}/_{0}$ rietsuiker + $5^{0}/_{0}$ invertsuiker	$38.3^{0}/_{0}$

Uit de gelijkheid dezer drie laatste cijfers blijkt reeds, dat wij hier niet te doen hebben met een vertraging door een omgekeerde reactie, een reversie.

Verder werd vastgesteld, dat de andere hexosen juist twee maal zooveel vertragen als glucose of levulose:

1) Alle suikerbepalingen zijn hier gedaan volgens de nauwkeurige gewichtsanalytische methode van Kjeldahl.

8% rietsniker 43.6% geinverteerd
8% rietsuiker + 2% galactose 35.5%
8% rietsuiker + 2% mannose 36.1%
8% rietsuiker + 4% glucose 36.1%

Uit deze resultaten blijkt, dat de inversie-verschijnselen zich gedragen, alsof van een invertine-deeltje twee stralingen uitgaan in gelijke hoeveelheid, die wij voorloopig glucose- en levulose-stralen kunnen noemen. Elke straling afzonderlijk is in staat een rietsuikermolecuul te inverteeren; de glucose-straling wordt door de glucose alleen niet geabsorbeerd, door de levulose wel; de levulose-straling gedraagt zich omgekeerd evenzoo. Beide stralen worden in overeenstemming hiermede ook door elke andere hexose geabsorbeerd. Wij kunnen dus invertine opvatten als (waarschijnlijk) een eiwitstof met glucose- en levulose-groepen in bijzonderen, stralenden, toestand.

Hoe dat zij, de stralingshypothese zal blijken tot verder quantitatief onderzoek te leiden, gevonden resultaten te verklaren en nieuwe te voorspellen.

Nemen wij een voldoend geconcentreerde oplossing van a gram rietsuiker in 100 Cc. water. Een gegeven hoeveelheid invertine levert dan in de eerste minuut een hoeveelheid invertsuiker m, onafhankelijk van a. Zoodra echter wat invertsuiker gevormd is, verandert de toestand. De enzym-stralen worden nu niet alleen door de rietsuiker maar ook door de invertsuiker geabsorbeerd. Noemen wij het absorptievermogen van de invertsuiker ten opzichte van dat van rietsuiker n, dan is na verloop van een tijd t, als x de resteerende rietsuiker voorstelt, de omzettingssnelheid $-dx$ niet meer m, doch

$$-dx = m \frac{x}{x + n(a-x)} dt.$$

Substitueeren wij $\frac{a-x}{a} = y$ en integreeren, dan ontstaat de vergelijking

$$l\left(\frac{1}{1-y}\right) + \frac{1-n}{n} y = \frac{m}{na} t$$

of overgaande tot gewone logarithmen

$$log \frac{1}{1-y} + \frac{1-n}{n} 0,434\, y = \frac{m}{na} 0,434\, t.$$

In deze vergelijking komen twee constanten voor. De eerste, m, is dadelijk experimenteel te bepalen uit de aanvangssnelheid. Nemen wij b.v. de experimenten van A. J. Brown [1]), dan is $\frac{m}{a}$ of de fractie,

[1]) Journ. Chem. Soc. 1902 pag. 377.

:t begin per minuut geinverteerd: $\frac{0,130}{30}$. Substitueeren wij deze
le van m in onze vergelijking, dan vinden wij voor n gedurende heele reeks van BROWN's cijfers nagenoeg 0.5.

blijkt dus, dat de absorptie-vermogens van twee moleculen als ker en glucose of levulose tot elkaar zich verhouden ongeveer tot 1, dat is als hunne massa's of misschien oppervlakten.

ıers, de vertragende werking van glucose en levulose vonden lijk aan die van invertsuiker. Per gewichtseenheid is de ver- g van het aantal moleculen in glucose b.v. tot dat in riet- $\frac{342}{180}$. Als nu het absorptie-vermogen van een molecuul glucose houdt tot dat van een molecuul rietsuiker als 180 tot 342 bedenken, dat glucose de helft der totale invertine-straling lerd doorlaat, wordt de verhouding in absorptie-vermogen gewichtsdeel glucose en een gewichtsdeel rietsuiker:

$$\frac{342}{180} \cdot \frac{180}{342} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2}.$$

ewichtsdeel rietsuiker wordt bij inversie $\frac{360}{342}$ deelen invert- ıus n, het relatieve absorptie-vermogen van de omzettings- van een gewichtsdeel rietsuiker is hier $\frac{360}{342} \cdot \frac{1}{2} = 0,525$.

ule voor de omzettingssnelheid wordt daarmede

$$log\,\frac{1}{1-y} + 0,393\,y = 0,827\,\frac{m}{a}\,t.$$

e formule voldoen de reeds genoemde experimenten van beter dan aan de empirische formule $2k_1 = \frac{1}{t}\,log\,\frac{1+x}{1-x}$

eid onzer afleiding kunnen wij verder als volgt aan het oetsen.

te voren bij de a gram rietsuiker nog b gram glucose ıer 100 Cc. zijn opgelost, dan zal de omzettingssnelheid orden door:

$$-\,dx = \frac{x}{x + n\,(a-x) + \frac{1}{2}\,b}\,dt.$$

$\frac{a-x}{a} = y$ te substitueeren krijgen wij, met gewone loga- it:

$$\log \frac{1}{1-y} + 0{,}393 \frac{1}{1+\frac{b}{2na}} y = \frac{1}{1+\frac{b}{2na}} kt$$

ls wij $\frac{m}{na} 0{,}434 = k$ noemen.

Een zelfde enzym-hoeveelheid in dezelfde omstandigheden inwerkende, telkens in een rietsuikeroplossing alleen en in een oplossing van rietsuiker plus glucose of levulose gaf nu o. a. de volgende cijfers:

10°/₀ rietsuiker

t	y	$k = \dfrac{\log\frac{1}{1-y} + 0{,}393y}{t}$
91	0.412	0.00432
191	0 72	0.00437

10°/₀ rietsuiker + 5°/₀ levulose.

t	y	$k' = \dfrac{\log\frac{1}{1-y} + 0{,}393\frac{1}{1+\frac{b}{2na}}y}{t}$
85	0.297	0.00273
181	0.555	0.00276
251½	0.72	0.00296
306	0.763	0.0027
360	0.824	0.00271

Volgens onze formule moet zijn:

$$k' = \frac{1}{1+\frac{b}{2na}} k = 0.68\, k = 0.00295$$

10°/₀ rietsuiker

t	y	k
57	0.191	0.00293
118	0.364	0.00287
242	0.642	0 00288

10°/₀ rietsuiker + 10°/₀ glucose

t	y	k'
57	0.124	0.00145
116	0.237	0.00142
237	0.435	0.00142
295	0.522	0.00144
358	0.604	0.00146

$$\text{berekend } k' = \frac{1}{1+\frac{b}{2na}} k = 0.00149.$$

Een verdere controle geeft de bepaling der aanvangssnelheid bij toevoeging vooraf van glucose of levulose.

Uit

$$a\,d\,y = m \frac{a\,(1-y)}{a\,(1-y) + n\,a\,y + \frac{1}{2}\,b}\, dt$$

volgt, dat de aanvangssnelheid in een oplossing van a rietsuiker + b glucose of levulose is:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{y=0} = \frac{m}{a}\,\frac{1}{1+\frac{1}{2}\frac{b}{a}}$$

terwijl zonder toevoeging $\left(\frac{dy}{dt}\right)_{y=0} = \frac{m}{a}$.

Ziehier de experimenteele resultaten:

	10°/₀ rietsuiker	10°/₀ riets. + 2.5°/₀ levulose	
geinverteerd	14°/₀	12.5°/₀	$\frac{1}{1+\frac{1}{2}\frac{b}{a}}\,14 = 12.4$

	10°/₀ rietsuiker	10°/₀ riets. + 5°/₀ glucose	
geinverteerd	12.4°/₀	9.7°/₀	$\frac{1}{1+\frac{1}{2}\frac{b}{a}}\,12.4 = 9.9$

	10°/₀ rietsuiker	10°/₀ riets. + 10°/₀ glucose	
geinverteerd	19.1°/₀	12.4°/₀	$\frac{1}{1+\frac{1}{2}\frac{b}{a}}\,19.1 = 12.7$

	8°/₀ rietsuiker	8°/₀ riets. + 16°/₀ glucose	
geinverteerd	16.6°/₀	8.2°/₀	$\frac{1}{1+\frac{1}{2}\frac{b}{a}}\,16.6 = 8.3$

Het was nu te verwachten, dat ook allerlei andere neutraal reageerende stoffen vertragend op de inversie zouden werken, al naarmate zij de enzym-straling absorbeeren.

Ziehier eenige gevonden cijfers:

In gelijke omstandigheden werden door dezelfde enzym-hoeveelheden geïnverteerd in:

10°/₀ rietsuiker	38.5°/₀
10°/₀ rietsuiker + 5°/₀ ureum	28.5°/₀
10°/₀ rietsuiker + 5°/₀ manniet	33.—°/₀
10°/₀ rietsuiker + 5°/₀ erythriet	28.—°/₀
10°/₀ rietsuiker + 5°/₀ glucose	29.8°/₀

In een andere proefreeks:

10°/₀ rietsuiker	58.1°/₀
10°/₀ rietsuiker + 5°/₀ dulciet	50.4°/₀
10°/₀ rietsuiker + 5°/₀ glucose	47.8°/₀

Er schijnt eenig verband te zijn tusschen de asymmetrische koolstofatomen en de absorptie.

Bij inversie van meer verdunde rietsuikeroplossingen zullen de boven ontwikkelde eenvoudige betrekkingen niet meer bestaan. Verkleinen wij de aanvangsconcentratie, dan zal vrij spoedig een verdunning bereikt zijn, waarbij een deel der straling niet meer tijdig een rietsuikermolecuul treft, doch hetzij door het water ten slotte geabsorbeerd wordt, hetzij in elk geval bij bereiking van een rietsuikermolecuul te verspreid geworden is om nog inversie te kunnen geven. De hoeveelheid rietsuiker, door een gegeven hoeveelheid invertine omgezet, zal dus steeds afnemen. Ten slotte zullen wij echter een aanvangsconcentratie bereiken, waarbij binnen de spheer van werking van een enzymdeeltje geen twee rietsuiker- of invertsuiker-moleculen meer elkaar kunnen beschaduwen. Van af dit punt zal de omzetting door de gegeven enzym-hoeveelheid veroorzaakt, juist evenredig zijn met de rietsuikerconcentratie. Immers de reactiesnelheid hangt dan gedurende het geheele verloop slechts af van het aantal rietsuikermoleculen, binnen de actieve stralingsspheer van een enzymdeeltje gemiddeld aanwezig.

Hier volgen eenige van de gevonden cijfers, die steeds dezelfde regelmatigheid vertoonden:

Concentratie rietsuiker in gr. per 100 Cc.	Geïnverteerd in gr. per 100 Cc.	Geïnverteerd in %.
0.05	0.022	44.—%
0.1	0.0448	44.8%
0.125	0.0545	43.8%
0.25	0.097	39. —%
0.5	0.174	34.7%
1.—	0.240	24.—%
2.—	0.317	15.9%

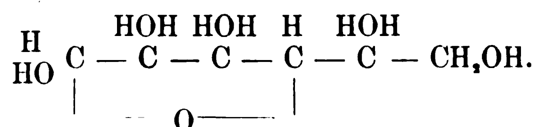
Een andere reeks gaf

Concentratie rietsuiker in gr. per 100 Cc.	Geïnverteerd in gr. per 100 Cc.
3	0.86
4	0.95
5	0.96
7	0.93

Dat in zeer verdunde oplossingen de enzym-inversie werkelijk geheel als een monomoleculaire reactie volgens de formule $k = \frac{1}{t} \, log \, \frac{1}{1-y}$ verloopt, werd nog eens bevestigd door vervolging der omzetting eener oplossing van 0,096% rietsuiker.

Tot nu toe hebben wij de synthetische werking der enzymstralen eenvoudigheidshalve buiten beschouwing gelaten. Daar het licht als katalysator synthetisch en ontledend werken kan, moeten wij ook hetzelfde van de enzymstralen verwachten. Dat wij daarvan dikwijls niets bemerken, heeft bij de invertine althans zijn oorzaak vooreerst in de secundaire omzetting van de splitsingsproducten. Reeds O'SULLIVAN en THOMPSON [1]) vonden, dat invertine uit rietsuiker glucose in biroteerenden toestand afscheidt. TANRET [2]) en SIMON [3]) hebben later licht verspreid over die birotatie-kwestie.

De biroteerende α-glucose is stam der α-glucosiden en de halfroteerende γ-glucose stam der β-glucosiden; zij zijn volgens hen de twee stereoisomere lactonen



De in oplossing stabiele vorm, de β-glucose, beantwoordt aan de aldehyd-formule $CH_2OH\,(CHOH)_4\,COH$.

Tegenover deze opvatting van de stabiele glucose als aldehydvorm staat die van anderen, o. a. ARMSTRONG [4]) en LOWRY [5]) die haar als een evenwichtstoestand van de α- en γ-glucose beschouwen. Mijn onderzoek pleit voor de eerstgenoemde meening.

Invertine is in het algemeen het enzym der α-glucosiden. Rietsuiker is ook als α-glucoside op te vatten, in overeenstemming met het feit, dat bij inversie de glucose steeds in de α-modificatie wordt afgescheiden. Deze α-glucose nu zet zich echter gaandeweg in β-glucose om en maakt daardoor terugvorming van rietsuiker onmogelijk. Vandaar dat ten slotte altijd alle rietsuiker door invertine wordt gesplitst.

Voortgezet onderzoek leerde echter, dat er nog een andere reden kan zijn voor het verborgen blijven van reversie-verschijnselen. De wijze van bereiding van de invertine, dat is van het gistextract, bleek namelijk van grooten invloed te zijn op de eigenschappen van het enzym.

Aanvankelijk ben ik ter bereiding van een zoo krachtig mogelijke invertine uitgegaan van een gist, die in een rietsuikeroplossing gegroeid was. Met kieselguhr gemengd, werd deze bij lage temp. in

---

1) Journ. Chem. Soc. 1890 pag. 861.
2) Zie Dictionnaire de Chimie de Würtz. 2e suppl. p. 764.
3) C. R. 1901 pag. 487.
4) Journ. Chem. Soc. 1903 pag. 1305.
5) Journ. Chem. Soc. 1903 pag. 1314.

het vacuum gedroogd. Daarna nog een half uur bij 100° in een gewone droogstoof.

Door de menging met kieselguhr wordt de latere extractie en filtratie zeer vergemakkelijkt. Met zulk filtraat, telkens versch bereid, zijn de boven vermelde proeven uitgevoerd.

Later bleek nu, dat ook gewone gist een enzym geeft met dezelfde eigenschappen als boven beschreven, mits de droging bij niet te hooge temperatuur heeft plaats gehad. Gewone levulose is in oplossing in 't algemeen tegen minder bestand dan glucose. Ook in invertine komt meestal een verschil in dezelfde richting voor den dag. Droging bij te hooge temp., verhitting van het droge gist-kieselguhrpoeder boven 100° of alcohol-precipitatie van het extract en weer drogen van het neergeslagen enzym — gaven herhaaldelijk invertine, waarvan de werking door levulose aanmerkelijk meer dan door glucose werd vertraagd. De actieve levulose wordt dus meestal eerder onwerkzaam dan de actieve glucose.

Zoo wordt ook verklaarbaar de aanvankelijke tegenspraak mijner resultaten met die van VICTOR HENRI [1]). Deze vond o.a.:

„Pour l'addition d'une même quantité de sucre interverti, le ralentissement est d'autant plus faible que la concentration en saccharose est plus grande. Ce ralentissement est produit presque uniquement par le lévulose contenu dans le sucre interverti."

Waarschijnlijk heeft HENRI zijn invertine verkregen uit bij hoogere temp. gedroogde gist of de handelsinvertine gebruikt, die door alcohol-precipitatie verkregen is. Dat de vertraging van een zelfde hoeveelheid invertsuiker kleiner is naarmate de rietsuiker-concentratie grooter is, volgt onmiddellijk uit de stralings-theorie. Dat de levulose het grootste aandeel had in die vertraging was slechts een pathologisch verschijnsel van de invertine.

Nu moet ook de mogelijkheid in het oog gehouden worden, dat door die schadelijke inwerkingen de straling zooveel verzwakt wordt, dat de reversie niet meer kan plaats hebben, of dat de stralende α-glucose is overgegaan in stralende β-glucose en de laatste ook nog maar alleen kan inverteeren. Het is zeker te verwachten dat, wanneer slechts actieve glucose of actieve levulose alleen is overgebleven, het reversie-vermogen verminderd of vernietigd is.

Om de eerstgenoemde reden van het verborgen blijven der reversie — de secundaire omzetting van α-glucose in β-glucose — te verminderen, kunnen wij de omzetting zeer snel laten verloopen, dus veel enzym aanwenden. Een grootere hoeveelheid extract van bovengenoemde,

1) C. R. 1902. 24 Nov. pag. 917.

ten slotte $^1/_2$ uur bij 100° gedroogde gist, gaf ook werkelijk een langzamere omzetting van de laatste percenten rietsuiker.

Duidelijker was later de omgekeerde werking merkbaar van slechts bij circa 30° in het vacuum gedroogde gewone gist. Een mathematische formuleering van de te verwachten verschijnselen moge vooraf gaan.

Denken wij ons een oplossing van invertsuiker in water, vatbaar voor reversie, dus de glucose in den α-vorm en invertine-deeltjes, die deze invertsuiker activeeren. De snelheid van synthese zal dan evenredig zijn vooreerst met het product der concentratie van glucose en levulose, verder met de grootte der werkzame stralingsspheer om elk enzymdeeltje. Deze laatste is omgekeerd evenredig met de gezamenlijke concentratie van de invertsuiker en de eventueel aanwezige andere opgeloste stoffen, elk met eigen absorptie-coëfficiënt.

De synthetische werking van invertine in een oplossing, die bevat $(a-x)$ gram invertsuiker en x gram rietsuiker in 100 Cc. water is dus

$$dx = mp \frac{\left(\frac{a-x}{2}\right)^2}{x+n(a-x)} dt.$$

De volledige formule voor de inversie-snelheid van rietsuiker, wanneer de oorspronkelijke omzettingsproducten onveranderd bleven, zou dan zijn [1]:

$$-dx = m \left\{ \frac{x}{x+n(a-x)} - \frac{1}{4} p \frac{(a-x)^2}{x+n(a-x)} \right\} dt.$$

Het evenwichtspunt zou dan bepaald worden door de vergelijking:

$$x - \frac{1}{4} p (a-x)^2 = 0.$$

Of, om weer over te gaan op relatieve fracties door te substitueeren $\frac{a-x}{a} = y$.

$$1 - y - \frac{1}{4} pa\, y^2 = 0.$$

Wanneer wij nu zooveel enzym in de oplossing gebracht hebben, dat dit evenwichtspunt bereikt wordt, vóor dat de biroteerende glucose zich aanmerkelijk heeft omgezet in de gewone glucose, zal de inversie wel niet tot stilstand komen, maar de lijn, die haar verloop weergeeft, toch een kenmerkende eigenaardigheid op die plaats gaan vertoonen. Immers, van dat punt af zal de vorming van nieuwe α-glucose door inversie beheerscht worden door de snelheid van omzetting van de

[1]) De kleine gewichtstoename bij den overgang van $C_{12}H_{22}O_{11}$ tot $2\,C_6H_{12}O_6$ is hierbij verwaarloosd; wij kunnen haar ook in den coëfficient p in rekening gebracht denken. Door overgang op de variabele y verdwijnt die factor in p dan toch weer.

totaal aanwezige α-glucose in β-glucose. Deze snelheid is evenredig met de concentratie der α-glucose. Wordt deze telkens weer aangevuld door nieuwe vorming van α-glucose uit rietsuiker, dan zal genoemde snelheid zelve zoowel als de inversie-snelheid constant zijn.

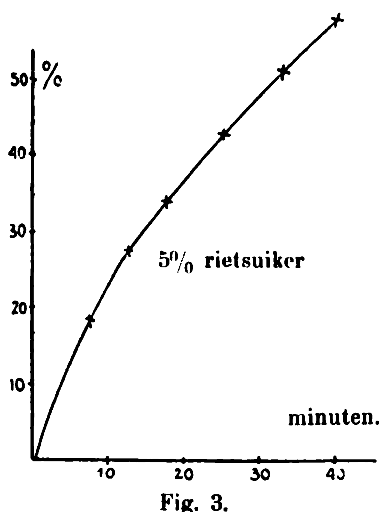


Fig. 3.

De lijn, die de inversie als functie van den tijd voorstelt, zal dus van dit punt af een rechte moeten zijn, totdat de rietsuiker-concentratie te klein geworden is om de inversie gelijken tred te doen houden met de glucose-omzetting.

Bij 5% rietsuiker (zie fig. 3) begint de lijn recht te worden ongeveer bij $y = 0,35$. Dit gesubstitueerd in de vergelijking:

$$1 - y - \frac{1}{4} p a y^2 = 0$$

geeft $p = \frac{0,65}{0,153}$ d. i. afgerond $= 4$.

In de oplossing van 10% (fig. 4) moet dan het evenwicht merk-

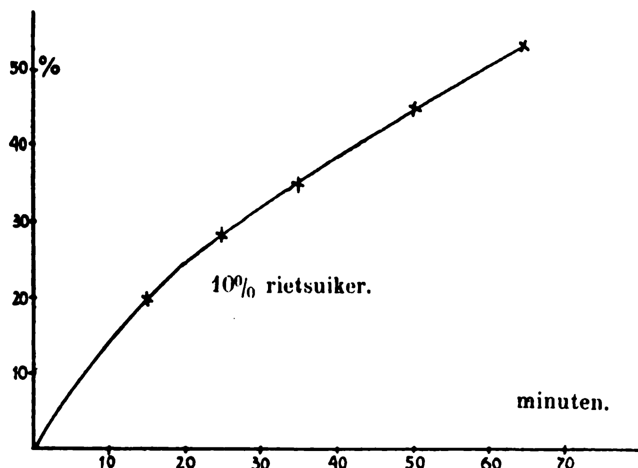


Fig. 4.

baar worden bij de waarde van y, te berekenen uit

$$1 - y - 10 y^2 = 0$$

dus bij $y = 0,27$.

Duidelijker komen die evenwichtsverschijnselen aan den dag bij de *inversie* van *maltose* door *gistextract*.

Het enzym, dat maltose ontleedt tot glucose, wordt gewoonlijk maltase genoemd en daardoor onderscheiden van invertine. Er schijnt

mij echter geen houdbare reden om zulk een onderscheiding te maken. Een gistextract, dat maltose inverteert, is ook steeds werkzaam gevonden tegenover rietsuiker[1]); omgekeerd niet. Dat verwacht ook de stralingstheorie. Maltose is evenals rietsuiker een α-glucoside. Het verbindingspunt van de levulose in het rietsuiker-molecuul met de α-glucose is de C van de carbonyl-groep der levulose. In maltose is de α-glucose verbonden aan de CH_2 van het overigens vrij gebleven molecuul glucose. Rietsuiker wordt ook door zuren veel gemakkelijker geïnverteerd dan maltose. Zoowel stralende levulose als α-glucose (waarschijnlijk ook stralende β-glucose[2]) kunnen rietsuiker splitsen. Maltose wordt slechts door actieve α-glucose omgezet en dan in anologie met de zuurwerking en naar wat wij uit de constitutieformule moeten verwachten, ook eerst door krachtiger straling dan voor de rietsuiker voldoende is. Is gistextract dus door temperatuursverhooging of precipitatie verzwakt, dan kan het vermogen om maltose te inverteeren verloren of sterk verminderd zijn, terwijl rietsuiker toch nog vrij snel omgezet wordt.

De bereiding van een gistextract, dat krachtig inverteerend op maltose werkte, bleek mij niet moeilijker dan wanneer inversie van rietsuiker het doel was. De boven beschreven gedroogde gist, uit een rietsuikeroplossing afkomstig, die toch zelfs $^1/_2$ uur op 100° verhit was, gaf na een anderhalf jaar een extract, dat maltose flink inverteerde. Bij voorkeur gebruikte ik natuurlijk hier bij lage temp. gedroogde gist, steeds met kieselguhr gemengd als boven beschreven. Zymase gaat bij extractie van het gedroogde mengsel nooit in oplossing, zooals herhaaldelijk uit controle-proeven bleek.

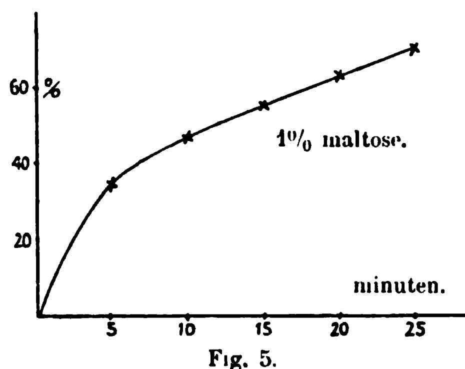


Fig. 5.

De figuren 5, 6, 7, 8 en 9 doen nu de evenwichtsverschijnselen hier zeer duidelijk zichtbaar worden. Was de α-glucose in oplossing bestendig, dan zou dus in een 10% maltose-oplossing slechts circa 15% door gist-extract geïnverteerd kunnen worden.

Dat maltose door gistextract zooveel langzamer ontleed wordt

1) Zie o. a. POTTEVIN. Annales Inst. PASTEUR 1903. pag. 31.

2) Afzonderlijke proeven leerden, dat glucose, van te voren verwarmd, dus in β-vorm, en glucose, onmiddellijk vóór de enzym-menging opgelost, dus in α-vorm, beide evenveel de rietsuiker-inversie vertragen. De β-glucose laat dus evengoed de glucose-straling (wellicht dan in β-glucose-straling omgezet) door als de α-glucose.

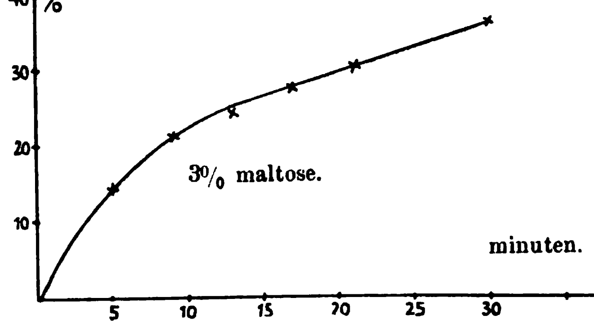


Fig. 6.

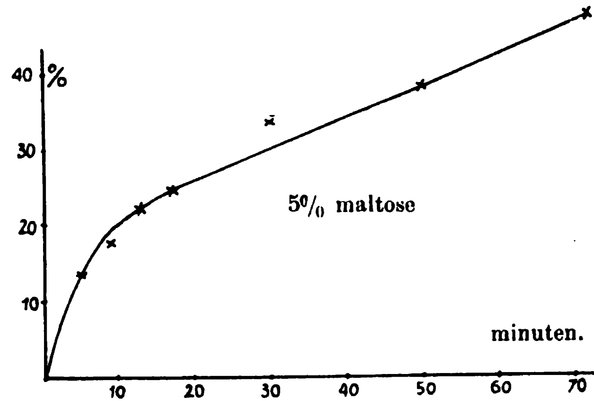


Fig. 7.

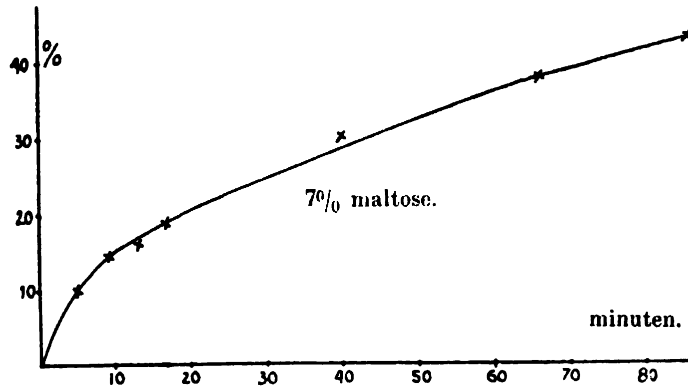


Fig. 8.

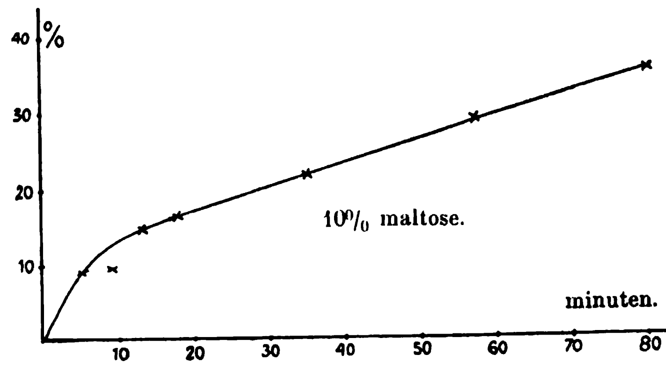


Fig. 9.

dan rietsuiker ligt dan ook voor een deel hieraan, dat het evenwichtspunt zooveel eerder bereikt wordt. De verdere omzetting houdt dan weer slechts gelijken tred met den overgang van α-glucose tot β-glucose.

De plaatsen, waar de omzettingslijnen recht beginnen te worden, dus de evenwichtspunten, voldoen hier ook aan een dergelijke vergelijking als bij rietsuiker. Glucose is hier het eenige inversie-produkt; we mochten dus verwachten, dat hier de ongestoorde omzettingssnelheid zou zijn:

$$-dx = m\left\{\frac{x}{x + n(a-x)} - q\frac{(a-x)^2}{x + n(a-x)}\right\} dt$$

en dus de evenwichtsvergelijking:

$$1 - y - q\,a\,y^2 = 0.$$

Voor 10 gram maltose in 100 C. vonden wij experimenteel ongeveer $y = 0.15$.

Dat geeft $q = \frac{0.85}{0.225}$ of afgerond $= 4$, dus dezelfde coëfficient als bij rietsuiker [1]).

Substitueeren wij $q = 4$ in bovenstaande vergelijking; dus:

$$1 - y - 4\,a\,y^2 = 0,$$

dan worden de hieruit berekende evenwichtspunten voor:

a	y
10	0.146
7	0.172
5	0.20
3	0.25
1	0.39

Overeenstemming dus met het experiment.

De bekende onderzoekingen van CROFT HILL [2]) over de omkeering van de maltase-werking gaven evenwichtspunten, die bij veel verdere omzetting lagen, b.v. in 10% oplossing was $y = 0.945$. Deze evenwichten werden echter eerst na dagen en weken bereikt, boven medegedeelde na eenige minuten.

Later [3]) werd door HILL zelf aangetoond, dat de resulteerende biose daar ook niet maltose, maar een isomeer was, door HILL nu revertose genoemd. In de langdurige proeven van HILL was stellig alle glucose in de β-vorm. De door HILL gevonden synthese was

[1]) De diffusie-snelheden, waarvan de snelheid van samentreffen van twee moleculen afhangt, kunnen voor glucose en levulose ook niet veel verschillen.

[2]) Journ. Chem. Soc. 1898 pag. 634.

[3]) Journ. Chem. Soc. 1903 pag. 578. EMMERLING (Ber. 34, pag. 600) had isomaltose als reversie-produkt gevonden.

dus een samenvoeging van twee moleculen β-glucose tot een nieuwe biose, isomeer met maltose [1]).

De vertragende werking van een toegevoegde andere hexose is bij de maltose-inversie door de dadelijk optredende reversie niet zoo gemakkelijk te bestudeeren als bij de omzetting van rietsuiker. Toch kon geconstateerd worden, vooreerst dat levulose en galactose even sterk vertragend werken, zooals onze theorie ook deed verwachten, nu wij alleen met glucose-straling te doen hebben.

Zoo gaf in gelijke omstandigheden een zelfde hoeveelheid gistextract in denzelfden tijd:

in:	inversie
6°/₀ maltose	18.9°/₀
6°/₀ maltose + 1.5°/₀ galactose	15.5°/₀
6°/₀ maltose + 1.5°/₀ levulose	15.5°/₀

Een andere proefreeks gaf verder:

in:	inversie
6°/₀ maltose	26.8°/₀
6°/₀ maltose + 1.5°/₀ levulose	24.8°/₀
6°/₀ maltose + 1.5°/₀ galactose	25.–°/₀
6°/₀ maltose + 1.5°/₀ glucose	13.5°/₀

Dit laatste cijfer, nog door andere experimenten bevestigd, eischt nog nadere bespreking. Deze 1.5°/₀ glucose was ongetwijfeld β-glucose. Vóór menging met de maltose was de glucose afzonderlijk opgelost en door eenigen tijd het kolfje in kokend water te houden met zekerheid geheel in den stabielen vorm overgebracht [2]). De orde van vertraging, hier gevonden, wijst er op, dat β-glucose ook aan de reversie deelneemt. Nu is het mogelijk, dat de glucose met de nog vrije carbonyl-groep in het maltose-molecuul zich in de β-modificatie bevindt en het is zelfs waarschijnlijk, dat die vrije glucose-groep in oplossing tot denzelfden stabielen vorm zal overgaan als glucose zelf. Door HILL's onderzoek bleek gistextract ook in staat twee moleculen β-glucose samen te voegen; waarschijnlijk dus ook wel twee moleculen α-glucose. De glucose, die bij de enzym-inversie van maltose

---

[1]) De meeste natuurlijke glucosiden schijnen verbindingen van bi- of semiroteerende hexosen te zijn. Zoo kregen b.v. EMIL FISCHER en FRANKLAND ARMSTRONG bij hun pogingen om lactose door lactase te maken uit galactose en glucose ook slechts een isolactose.

De synthese van rietsuiker is ook nog niet gelukt, omdat men slechts β-glucose en geen α-glucose met levulose kan samenbrengen.

[2]) Afzonderlijke experimenten leerden, dat onverwarmde glucose evenveel vertraagde als verwarmde, α-glucose dus evenveel als β-glucose.

ontstaat, mag dus als homogeen in rekening gebracht worden. Elk molecuul van die glucose kan zich onder invloed van de enzym-straling met elk ander molecuul van die glucose tot een biose vereenigen. Vandaar dat de evenwichtsvergelijking hier was

$$1 - y - 4\,a\,y^2 = 0.$$

Vermelding verdient nog, dat het inverteerend enzym van gist steeds hetzelfde schijnt te zijn, hetzij rietsuiker of maltose als koolhydraat-voedsel aanwezig geweest is. In een gewoon graanextract komt naast de maltose ook een weinig rietsuiker voor. Een reincultuur van gist, door mij in een oplossing van zuivere maltose (plus de noodige zouten en stikstof-voedsel) gekweekt, gaf een enzym-extract, dat weer door glucose en levulose evenveel en door galactose dubbel zoo veel in zijn werking werd vertraagd. Bij de enzym-vorming schijnt dus een gedeeltelijke overgang van glucose in levulose plaats te hebben. LOBRY DE BRUYN en ALBERDA VAN EKENSTEIN [1]) hebben aangetoond, dat deze beide hexosen in alkalische oplossing in elkaar kunnen overgaan.

Dat het invertine-molecuul (als wij daarvan spreken mogen) een koolhydraat-groep bevat, is wel waarschijnlijk gemaakt door de onderzoekingen van O'SULLIVAN en THOMPSON [2]). Deze hebben getracht invertine te reinigen en vonden dat een constant bestanddeel van het resulteerende eiwit-complex, hun zoogenaamd η-invertan, op 1 deel albuminoïd 18 deelen koolhydraat bevatte.

Over den aard van die enzym-stralingen zal wellicht de verdere ontwikkeling der electronen-theorie meer licht brengen. Zooals LODGE [3]) opmerkte, moet het voorkomen van stralingen bij materie ons niet verwonderen, veeleer het feit, dat er niet veel meer stralingsverschijnselen al zijn gevonden.

Vele andere katalytische verschijnselen, o. a. de werking van waterstofionen en die van de „anorganische fermenten" van BREDIG, zouden ook wel aan stralingen te danken kunnen zijn. Waterstofionen, dragers van losse electronen en verstoven platina-kathoden zenden toch allicht stralingen om zich heen door de beweging der electronen in of om het stoffelijk deeltje. Tijdens den loop van eenzelfde reactie vond BREDIG dikwijls een grooter worden van de constante $k = \frac{1}{t} \log \frac{1}{1-y}$, evenals de invertine-werking dat vertoonde. Vertraging der katalyse

1) Rec. Trav. Chim. 1895 pag. 201.

2) Journ. Chem. Soc. 1890 pag. 834.

3) „On Electrons" Journ. Electr. Engineers 1903 Vol. 32 pag. 45.

door indifferente stoffen is ook al meermalen gevonden, o. a. door KNOEVENAGEL en TOMACSZEWSKI [1]) bij de werking van fijn verdeeld palladium of platina op benzoïn.

Mochten de opgaven der Fransche onderzoekers over de physiologische n-stralen tot objectieve waarheden bevorderd worden, dan zou onze hypothese een rechtstreekschen experimenteelen steun verkrijgen.

Hoe dat zij, in het bovenstaande is aangetoond, dat de voornaamste meetbare verschijnselen bij de enzym-werking een beeld geven, hetwelk met het uit onze hypothese afgeleide beeld overeenstemt.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan over: *„Electromagnetische verschijnselen in een stelsel dat zich met willekeurige snelheid, kleiner dan die van het licht, beweegt."*

§ 1. De vraag of de translatie van een stelsel, zooals die tengevolge van de jaarlijksche beweging der aarde bestaat, al dan niet van invloed is op de electrische en optische verschijnselen, kan vrij gemakkelijk worden beantwoord, zoolang men aanneemt dat alle grootheden waarin de tweede macht der verhouding van de translatiesnelheid w en de lichtsnelheid c als factor voorkomt, verwaarloosd mogen worden. Moeilijker wordt de behandeling van die gevallen, waarin een invloed van de tweede orde, d. w. z. van de orde $\frac{w^2}{c^2}$ waarneembaar zou zijn. Het eerste voorbeeld van dezen aard heeft men in de welbekende interferentieproef van MICHELSON: om te verklaren dat ook hierbij de translatie geen invloed heeft, moet men, zooals door FITZ GERALD en mij werd aangetoond, onderstellen dat de afmetingen van vaste lichamen tengevolge der voortbeweging door den stilstaanden aether een weinig veranderen.

In den laatsten tijd zijn eenige andere proeven genomen, waarbij het eveneens op grootheden van de tweede orde aankomt. Vooreerst hebben RAYLEIGH [2]) en BRACE [3]) onderzocht of een lichaam door de beweging der aarde dubbelbrekend wordt, zooals men met het oog op de zooeven genoemde veranderingen der afmetingen allicht zou kunnen verwachten; zij zijn echter tot een negatief resultaat gekomen. In de tweede plaats hebben TROUTON en NOBLE [4]) nagegaan of er op een

[1]) Ber. 1903. 36. pag. 2829.

[2]) RAYLEIGH, Phil. Mag. (6) 4 (1902), p. 678.

[3]) BRACE, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 317.

[4]) TROUTON en NOBLE, London Roy. Soc. Trans. A 202 (1903), p. 165.

geladen condensator waarvan de platen een schuinen stand met betrekking tot de richting der aardbeweging hebben, een koppel werkt. Volgens de electronentheorie moet dat, wanneer men geen nieuwe onderstellingen te hulp roept, ongetwijfeld het geval zijn. Om dat in te zien is het voldoende, een condensator te beschouwen met aether als dielectricum. Men kan aantoonen dat er, wanneer een electrostatisch stelsel zich met de snelheid $\mathfrak{w}$ [1]) door den aether beweegt, een „electromagnetische hoeveelheid van beweging" bestaat. Stelt men deze in richting en grootte door een vector $\mathfrak{G}$ voor, dan werkt op het stelsel een koppel dat door het vectorproduct

$$[\mathfrak{G} \cdot \mathfrak{w}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wordt bepaald[2]). Nu vindt men, wanneer de z-as loodrecht op de platen van den condensator wordt gekozen, terwijl de snelheid $\mathfrak{w}$ een willekeurige richting heeft, voor de componenten van $\mathfrak{G}$, nauwkeurig tot in grootheden der eerste orde[3])

$$\mathfrak{G}_x = \frac{2U}{c^2}\mathfrak{w}_x,\ \mathfrak{G}_y = \frac{2U}{c^2}\mathfrak{w}_y,\ \mathfrak{G}_z = 0,$$

waarin U de op de gewone wijze berekende energie van den condensator voorstelt. Voor de componenten van het koppel (1) wordt dan gevonden, en wel nauwkeurig tot in grootheden van de tweede orde,

$$\frac{2U}{c^2}\mathfrak{w}_y\,\mathfrak{w}_z,\ -\frac{2U}{c^2}\mathfrak{w}_x\,\mathfrak{w}_z,\ 0\,.$$

De as van het koppel ligt dus in het vlak der platen, loodrecht op de translatierichting.

Maakt deze met de normaal op de platen een hoek α, dan is het moment van het koppel $\frac{U}{c^2} w^2 \sin 2\alpha$; het tracht den condensator zoo te draaien, dat de platen evenwijdig aan de richting der translatie komen te staan.

De genoemde natuurkundigen hebben met een condensator gewerkt, die aan een wringbalans was opgehangen. Ofschoon de inrichting zonder twijfel gevoelig genoeg is geweest, om door een koppel van de zooeven berekende orde van grootte een waarneembare afwijking te krijgen, was daarvan niets te bespeuren.

§ 2. Terwijl de aangehaalde proeven het wenschelijk maken, het

[1]) Een vector wordt door een Duitsche letter, zijne grootte door de overeenkomstige Latijnsche letter voorgesteld.

[2]) Zie mijn artikel: Weiterbildung der MAXWELL'schen Theorie. Electronentheorie in de Mathem. Encyclopädie V 14, § 21, a. (Dit artikel wordt verder als M. E. geciteerd).

[3]) M. E. § 56, c.

vraagstuk nogmaals te behandelen, zonder de grootheden van de tweede orde te verwaarloozen, is dat nog in een ander opzicht van belang. POINCARÉ heeft er op gewezen [1]), dat de theorie der electrische en optische verschijnselen in lichamen die zich bewegen, in zooverre iets gekunstelds heeft, dat zij voor de verklaring van nieuwe feiten, zooals in het geval der proeven van MICHELSON, een nieuwe hypothese heeft moeten verzinnen, en dat zij telkens weer in dezelfde noodzakelijkheid zal kunnen komen. Ongetwijfeld zou het meer bevredigend zijn, wanneer men uit zekere fundamenteele onderstellingen kon afleiden dat vele electromagnetische werkingen niet alleen tot in de grootheden van de eerste, of de tweede orde, maar voor elke willekeurige grootte der snelheid onafhankelijk van de translatie zijn. Een poging om tot een dergelijke theorie te geraken heb ik reeds vroeger gedaan [2]); ik geloof die nu met beter gevolg te kunnen herhalen. Daarbij zal ik, wat de grootte der snelheid betreft, alleen aannemen dat zij kleiner is dan die van het licht.

§ 3. Ik ga uit van de grondvergelijkingen der electronentheorie [3]). Is $\mathfrak{d}$ de dielectrische verplaatsing in den aether, $\mathfrak{h}$ de magnetische kracht, ρ de ruimtedichtheid der lading van een electron, $\mathfrak{v}$ de snelheid, waarmede zich een punt van zoodanig deeltje beweegt, $\mathfrak{f}$ de electrische kracht, d. w. z. de kracht waarmede de aether op een volume-element van een electron werkt, per eenheid van lading genomen, dan zijn die vergelijkingen, als men een stilstaand coördinatenstelsel aanneemt

$$\left.\begin{aligned} div\, \mathfrak{d} &= \rho \quad , \quad div\, \mathfrak{h} = 0, \\ rot\, \mathfrak{h} &= \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{d}} + \rho\, \mathfrak{v}), \\ rot\, \mathfrak{d} &= -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{h}}, \\ \mathfrak{f} &= \mathfrak{d} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}.\mathfrak{h}]. \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

Wij onderstellen nu dat het geheele stelsel een standvastige snelheid w in de richting der x-as heeft en dat bovendien de punten der electronen de snelheden $\mathfrak{u}$ hebben, zoodat

$$\mathfrak{v}_x = w + \mathfrak{u}_x,\ \mathfrak{v}_y = \mathfrak{u}_y,\ \mathfrak{v}_z = \mathfrak{u}_z$$

is. Voeren wij assen in, die aan de translatie deelnemen, dan worden

[1]) POINCARÉ, Rapports du Congrès de physique de 1900, Paris, 1, p 22, 23.
[2]) LORENTZ, Zittingsverslag Akad. v. Wet., 7 (1899), p. 507; Arch. Néerl.
[3]) M. E., § 2.

de vergelijkingen (2)

$$div\,\mathfrak{d} = \varrho, \qquad div\,\mathfrak{h} = 0,$$

$$\frac{\partial \mathfrak{h}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{h}_y}{\partial z} = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial t} - w\frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{d}_x + \frac{1}{c}\,\varrho\,(w + \mathfrak{u}_x),$$

$$\frac{\partial \mathfrak{h}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{h}_z}{\partial x} = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial t} - w\frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{d}_y + \frac{1}{c}\,\varrho\,\mathfrak{u}_y,$$

$$\frac{\partial \mathfrak{h}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{h}_x}{\partial y} = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial t} - w\frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{d}_z + \frac{1}{c}\,\varrho\,\mathfrak{u}_z,$$

$$\frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial z} = -\frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial t} - w\frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{h}_x,$$

$$\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial x} = -\frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial t} - w\frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{h}_y,$$

$$\frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y} = -\frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial t} - w\frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{h}_z,$$

$$\mathfrak{f}_x = \mathfrak{d}_x + \frac{1}{c}(\mathfrak{u}_y\,\mathfrak{h}_z - \mathfrak{u}_z\,\mathfrak{h}_y),$$

$$\mathfrak{f}_y = \mathfrak{d}_y - \frac{1}{c}\,w\,\mathfrak{h}_z + \frac{1}{c}(\mathfrak{u}_z\,\mathfrak{h}_x - \mathfrak{u}_x\,\mathfrak{h}_z),$$

$$\mathfrak{f}_z = \mathfrak{d}_z + \frac{1}{c}\,w\,\mathfrak{h}_y + \frac{1}{c}(\mathfrak{u}_x\,\mathfrak{h}_y - \mathfrak{u}_y\,\mathfrak{h}_x).$$

§ 4. Deze vergelijkingen transformeeren wij verder door nieuwe veranderlijken in te voeren. Wij stellen

$$\frac{c^2}{c^2 - w^2} = k^2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (3)$$

verstaan onder l een voorloopig onbepaalde grootheid die eveneens van w afhangt en met een bedrag van de tweede orde van de waarde 1, die zij voor $w = 0$ aanneemt, verschilt, en voeren als onafhankelijk veranderlijken in

$$x' = k\,l\,x \quad , \quad y' = l\,y \quad , \quad z' = l\,z, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (4)$$

$$t' = \frac{l}{k}\,t - k\,l\,\frac{w}{c^2}\,x, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (5)$$

terwijl wij twee nieuwe vectoren $\mathfrak{d}'$ en $\mathfrak{h}'$ bepalen door

$$\mathfrak{d}'_x = \frac{1}{l^2}\,\mathfrak{d}_x, \quad \mathfrak{d}'_y = \frac{k}{l^2}\left(\mathfrak{d}_y - \frac{w}{c}\,\mathfrak{h}_z\right), \quad \mathfrak{d}'_z = \frac{k}{l^2}\left(\mathfrak{d}_z + \frac{w}{c}\,\mathfrak{h}_y\right),$$

$$\mathfrak{h}'_x = \frac{1}{l^2}\,\mathfrak{h}_x, \quad \mathfrak{h}'_y = \frac{k}{l^2}\left(\mathfrak{h}_y + \frac{w}{c}\,\mathfrak{d}_z\right), \quad \mathfrak{h}'_z = \frac{k}{l^2}\left(\mathfrak{h}_z - \frac{w}{c}\,\mathfrak{d}_y\right),$$

of, wat wegens (3) op hetzelfde neerkomt,

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{d}_x &= l^2\,\mathfrak{d}'_x\,,\quad \mathfrak{d}_y = k\,l^2\left(\mathfrak{d}'_y + \frac{w}{c}\,\mathfrak{h}'_z\right),\quad \mathfrak{d}_z = k\,l^2\left(\mathfrak{d}'_z - \frac{w}{c}\,\mathfrak{h}'_y\right)\\ \mathfrak{h}_x &= l^2\,\mathfrak{h}'_x\,,\quad \mathfrak{h}_y = k\,l^2\left(\mathfrak{h}'_y - \frac{w}{c}\,\mathfrak{d}'_z\right),\quad \mathfrak{h}_z = k\,l^2\left(\mathfrak{h}'_z + \frac{w}{c}\,\mathfrak{d}'_y\right)\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

De grootheid t' zal ik den „plaatselijken tijd" noemen; vervangt men k en l door 1, dan gaat zij over in hetgeen ik vroeger onder dien naam verstaan heb.

Stellen wij nu nog

$$\frac{1}{k\,l^3}\,\varrho = \varrho'\,, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

$$k^2\,\mathfrak{u}_x = \mathfrak{u}'_x\,,\qquad k\,\mathfrak{u}_y = \mathfrak{u}'_y\,,\qquad k\,\mathfrak{u}_z = \mathfrak{u}'_z\,, \quad \ldots \quad (8)$$

welke laatste grootheden wij als de componenten van een nieuwen vector $\mathfrak{u}'$ opvatten, dan nemen de vergelijkingen den volgenden vorm aan:

$$\left.\begin{aligned}&div'\,\mathfrak{d}' = \left(1 - \frac{w\,\mathfrak{u}'_x}{c^2}\right)\varrho'\,,\quad div'\,\mathfrak{h}' = 0,\\ &rot'\,\mathfrak{h}' = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial \mathfrak{d}'}{\partial t'} + \varrho'\,\mathfrak{u}'\right),\\ &rot'\,\mathfrak{d}' = -\frac{1}{c}\,\frac{\partial \mathfrak{h}'}{\partial t'}.\end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (9)$$

Hier komen in de door div' en rot' aangeduide termen de differentiaalquotienten naar x', y', z' op dezelfde wijze voor als in de overeenkomstige grootheden in (2) de differentiaalquotienten naar x, y, z.

Wat de componenten der electrische kracht $\mathfrak{f}$ betreft, deze worden nu bepaald door

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{f}_x &= l^2\,\mathfrak{d}'_x + l^2\,.\,\frac{1}{c}\,(\mathfrak{u}'_y\,\mathfrak{h}'_z - \mathfrak{u}'_z\,\mathfrak{h}'_y) + l^2\,.\,\frac{w}{c^2}\,(\mathfrak{u}'_y\,\mathfrak{d}'_y + \mathfrak{u}'_z\,\mathfrak{d}'_z),\\ \mathfrak{f}_y &= \frac{l^2}{k}\,\mathfrak{d}'_y + \frac{l^2}{k}\,.\,\frac{1}{c}\,(\mathfrak{u}'_z\,\mathfrak{h}'_x - \mathfrak{u}'_x\,\mathfrak{h}'_z) - \frac{l^2}{k}\,.\,\frac{w}{c^2}\,\mathfrak{u}'_x\,\mathfrak{d}'_y,\\ \mathfrak{f}_z &= \frac{l^2}{k}\,\mathfrak{d}'_z + \frac{l^2}{k}\,\frac{1}{c}\,(\mathfrak{u}'_x\,\mathfrak{h}'_y - \mathfrak{u}'_y\,\mathfrak{h}'_x) - \frac{l^2}{k}\,.\,\frac{w}{c^2}\,\mathfrak{u}'_x\,\mathfrak{d}'_z.\end{aligned}\right\} \quad . \quad (10)$$

§ 5. Uit de vergelijkingen (9) kan men afleiden dat de vectoren $\mathfrak{d}'$ en $\mathfrak{h}'$ kunnen worden voorgesteld met behulp van een scalairen potentiaal φ' en een vectorpotentiaal $\mathfrak{a}'$. Deze voldoen aan de vergelijkingen [1])

[1]) M. E., §§ 4 en 10.

$$\Delta' \varphi' - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi'}{\partial t'^2} = - \varrho', \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

$$\Delta' \mathfrak{a}' - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{a}'}{\partial t'^2} = - \frac{1}{c} \varrho' \mathfrak{u}' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

en men heeft

$$\mathfrak{d}' = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{a}'}{\partial t'} - grad' \varphi' + \frac{w}{c} grad' \mathfrak{a}'_x, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

$$\mathfrak{h}' = rot' \mathfrak{a}'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Het teeken Δ' heeft hier de beteekenis $\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}$ en door $grad' \varphi'$ is een vector aangeduid, waarvan de componenten zijn $\frac{\partial \varphi'}{\partial x'}, \frac{\partial \varphi'}{\partial y'}, \frac{\partial \varphi'}{\partial z'}$. Een dergelijke beteekenis heeft $grad' \mathfrak{a}'_x$.

Wij kunnen in een hulpfiguur x', y', z' als coördinaten van een punt nemen en aan dit punt voor elke waarde van t' de waarden van $\varrho', \mathfrak{u}', \varphi', \mathfrak{a}'$ toevoegen, die bij het overeenkomstige punt (x, y, z) van het beschouwde stelsel behooren. Voor de waarde t' der vierde onafhankelijk veranderlijke worden nu φ' en $\mathfrak{a}'$ in een punt P van het stelsel, of in het correspondeerende punt P' der hulpfiguur gegeven door [1])

$$\varphi' = \frac{1}{4\pi} \int \frac{[\varrho']}{r'} d\,S'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

$$\mathfrak{a}' = \frac{1}{4\pi c} \int \frac{[\varrho' \mathfrak{u}']}{r'} d\,S' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Hier is dS' een element der hulpfiguur, r' de afstand waarop het van P' verwijderd is, terwijl de insluiting in vierkante haakjes moet dienen om de grootheid ϱ' en den vector $\varrho' \mathfrak{u}'$ voor te stellen, zooals zij in het element dS' voor de waarde $t' - \frac{r'}{c}$ der vierde onafhankelijk veranderlijke zijn.

Men kan intusschen ook van de hulpfiguur afzien en met het oog op (4) en (7) de formules (15) en (16) vervangen door

$$\varphi' = \frac{1}{4\pi} \int \frac{[\varrho]}{r'} d\,S, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

$$\mathfrak{a}' = \frac{1}{4\pi c} \int \frac{[\varrho \mathfrak{u}']}{r'} dS, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

waar nu over het beschouwde stelsel zelf geïntegreerd moet worden.

---

[1]) M. E., §§ 5 en 10.

De noemer r' is niet de afstand van het element dS tot het punt (x, y, z), waarvoor men de berekening wil uitvoeren, maar wordt, wanneer dat element aan het punt (x_1, y_1, z_1) ligt, bepaald door

$$r' = l \sqrt{k^2 (x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + (z-z_1)^2}.$$

De insluiting in vierkante haakjes geeft nu te kennen dat men, om φ' en $\mathfrak{a}'$ te berekenen voor het oogenblik waarop in P de plaatselijke tijd t' is, de waarden van ϱ en $\varrho \mathfrak{u}'$ moet nemen, zooals zij in het element dS zijn op het oogenblik dat daar de plaatselijke tijd $t' - \frac{r'}{c}$ is.

§ 6. Voor de volgende beschouwingen is het voldoende, de medegedeelde vergelijkingen op twee bijzondere gevallen toe te passen. Vooreerst op een electrostatisch stelsel, d. w. z. op een stelsel geladen materie dat geen andere beweging dan de translatie met de snelheid w heeft. In dit geval is $\mathfrak{u}' = 0$, en dus volgens (12) $\mathfrak{a}' = 0$. Daar verder φ' onafhankelijk van t' is, gaan de vergelijkingen (11), (13) en (14) over in

$$\left.\begin{aligned} \Delta' \varphi' &= -\varrho', \\ \mathfrak{d}' = -grad' \varphi', \mathfrak{h}' &= 0. \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots (19)$$

Vraagt men nu verder alleen naar de werking op electronen die tot het zich verschuivende stelsel behooren, voor welke dus ook $\mathfrak{u}' = 0$ is, dan is blijkens (10)

$$\mathfrak{f}_x = l^2 \mathfrak{d}'_x, \mathfrak{f}_y = \frac{l^2}{k} \mathfrak{d}'_y, \mathfrak{f}_z = \frac{l^2}{k} \mathfrak{d}'_z. \quad \ldots \ldots (20)$$

Men kan de uitkomst waartoe men geraakt, het eenvoudigst uitdrukken, wanneer men het beschouwde stelsel Σ, dat de translatie w heeft, vergelijkt met een stilstaand electrostatisch stelsel Σ' dat men uit Σ krijgt door alle afmetingen in de richting der x-as kl-maal, en alle afmetingen in de richtingen der y- en der z-as l-maal grooter te maken, een deformatie die wij door het teeken (kl, l, l) zullen aanduiden. Wij kunnen ons voorstellen dat dit nieuwe fictieve stelsel in de bovengenoemde hulpfiguur geplaatst is. Geeft men nu aan de dichtheid in het stelsel Σ' de door (7) bepaalde waarde ϱ', zoodat de lading van correspondeerende volumeelementen en dus ook die van correspondeerende electronen in Σ en Σ' hetzelfde is, dan worden de op de electronen werkende krachten voor Σ uit de overeenkomstige krachten in Σ' verkregen, wanneer men de componenten in de richting der x-as met l^2 en die in de richtingen der y- en der z-as met $\frac{l^2}{k}$ vermenigvuldigt. Wij zullen dit uitdrukken door te schrijven

$$\mathfrak{F}(\Sigma) = \left(l^2, \frac{l^2}{k}, \frac{l^2}{k}\right) \mathfrak{F}(\Sigma') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

er opmerking dat de electromagnetische hoeng van het stelsel Σ, of liever de component g der translatie, op eenvoudige wijze kan worden nl.

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{c} \int [\mathfrak{d} \cdot \mathfrak{h}] \, d\,S,$$

$$ = \frac{1}{c} \int (\mathfrak{d}_y \mathfrak{h}_z - \mathfrak{d}_z \mathfrak{h}_y) \, d\,S,$$

ngen (6), daar $\mathfrak{h}' = 0$ is,

$$^2 + \mathfrak{d}_z'^2) \, d\,S = \frac{klw}{c^2} \int (\mathfrak{d}_y'^2 + \mathfrak{d}_z'^2) \, d\,S', \quad . \quad (22)$$

nd, zoodra $\mathfrak{d}'$ uit (19) is gevonden.

ndere geval is dat van een deeltje met een van een kleine ruimte S, waarin de totale

r waarin de dichtheid zoo is verdeeld, dat de

$y \, d\,S$, $\int \varrho \, z \, d\,S$ van 0 verschillende waarden

nte een zeker punt A, stellen door $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ opzichte van dat punt voor en verstaan deeltje een vector $\mathfrak{p}$ met de componenten

$$\int \varrho \, \mathbf{y} \, d\,S, \quad \mathfrak{p}_z = \int \varrho \, \mathbf{z} \, d\,S. \quad . \quad . \quad (23)$$

t „middelpunt" van het deeltje noemen ekorting dit laatste in zijn geheel door

$$\int \varrho \, \mathfrak{u}_y \, d\,S, \quad \frac{d\,\mathfrak{p}_z}{d\,t} = \int \varrho \, \mathfrak{u}_z \, d\,S \quad . \quad (24)$$

ook $\mathfrak{u}_x$, $\mathfrak{u}_y$, $\mathfrak{u}_z$, als oneindig kleine e tweede machten en producten daar-

e (17) berekenen wij nu voor een indigen afstand van het gepolariseerde oogenblik waarop de plaatselijke tijd tentiaal φ'. Wij bedenken daarbij

dat $[\varrho]$ op den plaatselijken tijd $t' - \frac{r'}{c}$ in het element dS betrekking heeft. Wij zullen nu met r'_0 de waarde van r' voor het middelpunt A aanduiden, en van nu af aan onder $[\varrho]$ de waarde van ϱ verstaan, die in het element dS bij het punt $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ gevonden wordt op het oogenblik t_0, waarop in A de plaatselijke tijd $t' - \frac{r'_0}{c}$ is. Uit (5) volgt dat dit oogenblik

$$k^2 \frac{w}{c^2} \mathbf{x} + \frac{k}{l} \frac{r'_0 - r'}{c} = k^2 \frac{w}{c^2} \mathbf{x} + \frac{k}{l} \frac{1}{c} \left(\mathbf{x} \frac{\partial r'}{\partial x} + \mathbf{y} \frac{\partial r'}{\partial y} + \mathbf{z} \frac{\partial r'}{\partial z} \right)$$

tijdseenheden aan het oogenblik waarvoor wij den teller in (17) moeten nemen, voorafgaat. De hierin voorkomende differentiaalquotienten moeten alle genomen worden, zooals zij in het middelpunt A zijn.

Wij moeten nu in de vergelijking (17) $[\varrho]$ vervangen door

$$[\varrho] + k^2 \frac{w}{c^2} \mathbf{x} \left[\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right] + \frac{k}{l} \frac{1}{c} \left(\mathbf{x} \frac{\partial r'}{\partial x} + \mathbf{y} \frac{\partial r'}{\partial y} + \mathbf{z} \frac{\partial r'}{\partial z} \right) \left[\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right], \quad . \ . \ (25)$$

waarin ook $\left[\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right]$ op den tijd t_0 betrekking heeft. Wanneer de waarde van t' waarvoor de berekening gedaan wordt, vaststaat, hangt de waarde van t_0 nog van de coördinaten x, y, z van het uitwendige punt P af, en is klaarblijkelijk

$$\frac{\partial [\varrho]}{\partial x} = - \frac{k}{l} \frac{1}{c} \frac{\partial r'}{\partial x} \left[\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right], \text{ enz.}$$

Wij mogen dus voor (25) schrijven

$$[\varrho] + k^2 \frac{w}{c^2} \mathbf{x} \left[\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right] - \left(\mathbf{x} \frac{\partial [\varrho]}{\partial x} + \mathbf{y} \frac{\partial [\varrho]}{\partial y} + \mathbf{z} \frac{\partial [\varrho]}{\partial z} \right).$$

Verder moeten wij, wanneer wij voortaan onder r' verstaan wat boven r'_0 genoemd werd, den factor $\frac{1}{r'}$ vervangen door

$$\frac{1}{r'} - \mathbf{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r'} \right) - \mathbf{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r'} \right) - \mathbf{z} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r'} \right).$$

De grootheid waarmede in (17) dS vermenigvuldigd is, wordt nu

$$\frac{[\varrho]}{r'} + k^2 \frac{w}{c^2} \frac{\mathbf{x}}{r'} \left[\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\mathbf{x} [\varrho]}{r'} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\mathbf{y} [\varrho]}{r'} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\mathbf{z} [\varrho]}{r'} .$$

Daar hier r' voor alle elementen dS hetzelfde is, en de in vierkante haakjes ingesloten grootheden steeds op denzelfden tijd t betrekking hebben, wordt de uitkomst der integratie, als men (23) in aan-

merking neemt en bedenkt dat $\int \varrho \, dS = 0$ is,

$$\varphi' = k^2 \frac{w}{4\pi c^2 r'} \left[\frac{\partial \mathfrak{p}_x}{\partial t}\right] - \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \frac{[\mathfrak{p}_x]}{r'} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{[\mathfrak{p}_y]}{r'} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{[\mathfrak{p}_z]}{r'} \right\},$$

waarin de tusschen haakjes ingesloten grootheden alle op het oogenblik betrekking hebben, waarop in het middelpunt van het deeltje de plaatselijke tijd $t' - \frac{r'}{c}$ is.

Voeren wij nu ten slotte een nieuwen vector $\mathfrak{p}'$ in, waarvan de componenten zijn

$$\mathfrak{p}'_x = k\, l\, \mathfrak{p}_x \,,\ \mathfrak{p}'_y = l\, \mathfrak{p}_y \,,\ \mathfrak{p}'_z = l\, \mathfrak{p}_z \,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

en gaan wij tot de onafhankelijk veranderlijken x', y', z', t' over, dan verkrijgen wij

$$\varphi' = \frac{w}{4\pi c^2 r'} \frac{\partial [\mathfrak{p}'_x]}{\partial t'} - \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x'} \frac{[\mathfrak{p}'_x]}{r'} + \frac{\partial}{\partial y'} \frac{[\mathfrak{p}'_y]}{r'} + \frac{\partial}{\partial z'} \frac{[\mathfrak{p}'_z]}{r'} \right\}.$$

De herleiding der integraal (18) is eenvoudiger omdat daarin de oneindig kleine vector $\mathfrak{u}'$ voorkomt. Men vindt, als men op (8), (24), (26) en (5) let,

$$\mathfrak{a}' = \frac{1}{4\pi c r'} \frac{\partial [\mathfrak{p}']}{\partial t'}.$$

Ten slotte volgt uit (13)

$$\mathfrak{d}' = -\frac{1}{4\pi c^2} \frac{\partial^2}{\partial t'^2} \frac{[\mathfrak{p}']}{r'} + \frac{1}{4\pi} \, grad' \left\{ \frac{\partial}{\partial x'} \frac{[\mathfrak{p}'_x]}{r'} + \frac{\partial}{\partial y'} \frac{[\mathfrak{p}'_y]}{r'} + \frac{\partial}{\partial z'} \frac{[\mathfrak{p}'_z]}{r'} \right\} \ (27)$$

Men zou $\mathfrak{h}'$ op dezelfde wijze kunnen berekenen en dus het veld rondom het gepolariseerde deeltje geheel kunnen bepalen. Is er sprake van de krachten die dit veld op de ladingen in een ander gepolariseerd deeltje uitoefent, dan mag men, daar ook de snelheden $\mathfrak{u}$ die daarin voorkomen als oneindig klein beschouwd mogen worden, in plaats van de formules (10) de vergelijkingen (20) gebruiken.

Het verdient nog opmerking dat in bovenstaande formules die voor een rustend stelsel als een bijzonder geval begrepen zijn. De door accenten aangewezen grootheden vallen dan samen met de overeenkomstige grootheden zonder accenten, men heeft $k = 1$ en $l = 1$, en de componenten van (27) zijn tevens de componenten der electrische kracht waarmede het gepolariseerde deeltje op een ander dergelijk deeltje werkt.

§ 8. Al het tot nog toe besprokene volgt uit de grondvergelijkingen en er was geen sprake van nieuwe onderstellingen. Wij zullen nu echter de hypothese invoeren *dat de electronen, die wij*

ons in den toestand van rust als bollen met den straal R voorstellen, ten gevolge eener translatie van vorm veranderen, dat nl. de afmetingen in de richting der translatie k l en die in richtingen loodrecht op de translatie l maal kleiner worden, een vormverandering die wij, wanneer de translatie de richting der x-as heeft, door $\left(\frac{1}{kl}, \frac{1}{l}, \frac{1}{l}\right)$ kunnen voorstellen. Wij nemen daarbij aan dat elk volume-element zijne lading behoudt.

Volgens onze onderstelling zijn in een electrostatisch stelsel Σ dat zich met de translatiesnelheid w beweegt, alle electronen afgeplatte omwentelingsellepsoides met de kleinste afmeting in de richting der translatie. Gaan wij nu, zooals in § 6 werd uiteengezet, met de deformatie (kl, l, l) tot het rustende fictieve stelsel Σ' over, dan hebben wij daarbij weder met bollen met den straal R te doen. Wij besluiten daaruit dat Σ' juist het stelsel is, dat men *werkelijk* zou hebben wanneer men, wat de ligging der middelpunten betreft, op Σ de deformatie (kl, l, l) toepaste en in de aldus gevonden punten de middelpunten van stilstaande electronen plaatste. Tusschen de krachten in Σ en Σ' zou dan weder het door (21) uitgedrukte verband bestaan.

Als tweede onderstelling voeren wij in *dat zoowel voor de krachten tusschen ongeladen stofdeeltjes als voor die tusschen deze en electronen, wat den invloed eener translatie betreft, dezelfde wet geldt als voor de electrische krachten in een electrostatisch stelsel.* M. a. w., van welken aard ook de deeltjes zijn waaruit een ponderabel lichaam is samengesteld, wanneer deze deeltjes ten opzichte van elkander in rust zijn, bestaat tusschen de krachten in een stilstaand stelsel (Σ') en de krachten in *hetzelfde* stelsel (Σ) als het een translatie heeft, het in (21) aangegeven verband, wanneer, wat de ligging der deeltjes betreft, Σ' uit Σ door de deformatie (kl, l, l) en dus omgekeerd Σ uit Σ' door de deformatie $\left(\frac{1}{kl}, \frac{1}{l}, \frac{1}{l}\right)$ verkregen wordt.

Hieruit volgt dat wanneer voor een deeltje in Σ' de resulteerende kracht 0 is, hetzelfde geldt voor het overeenkomstige deeltje in Σ. Zien wij van de „moleculaire beweging" af, en stellen wij ons dus voor dat in een vast lichaam elk deeltje onder den invloed der aantrekkingen en afstootingen die het van de andere ondervindt, in evenwicht is, dan komen wij, als wij bovendien aannemen dat het evenwicht slechts bij één configuratie bestaan kan, tot het besluit dat, wanneer wij aan het stelsel Σ' de snelheid w geven, het *van zelf* in het stelsel Σ zal overgaan, m. a. w. dat het lichaam tengevolge der beweging de deformatie $\left(\frac{1}{kl}, \frac{1}{l}, \frac{1}{l}\right)$ ondergaan zal.

Op een lichaam met moleculaire beweging kom ik later terug.

Met ziet gemakkelijk in dat de vroeger ter verklaring van de proef van MICHELSON gemaakte onderstelling in de nu ingevoerde hypothese, die algemeener is omdat zij op bewegingen met willekeurige snelheid betrekking heeft, begrepen is.

§ 9. Wij kunnen nu voor een enkel electron de in § 6 begonnen berekening van de electromagnetische hoeveelheid van beweging ten einde brengen. Gemakshalve nemen wij aan dat de lading, die wij door e zullen voorstellen, zoo lang het electron stilstaat, gelijkmatig over het oppervlak verdeeld is, waaruit dan de verdeeling over het door de translatie gedeformeerde electron met behulp van het in § 8 gezegde volgt. In het stelsel Σ', waarop de laatste integratie in (22) betrekking heeft, heeft men dan weer met een lading e, gelijkmatig over een bol met den straal R verdeeld, te doen. Daaruit vindt men

$$\int (\mathfrak{d}'^2_x + \mathfrak{d}'^2_y)\, dS' = \frac{2}{3}\int \mathfrak{d}'^2\, dS' = \frac{e^2}{6\pi}\int_R^\infty \frac{dr}{r^2} = \frac{e^2}{6\pi R},$$

en

$$\mathfrak{G}_x = \frac{e^2}{6\pi c^2 R}\, k\, l\, w.$$

Hierbij valt op te merken, vooreerst dat het product kl van w afhangt, en ten tweede dat $\mathfrak{G}$ om redenen van symmetrie de richting der translatie heeft, zoodat voor een snelheid die door den vector $\mathfrak{w}$ wordt voorgesteld, en waarvan de grootte w is, de electromagnetische hoeveelheid van beweging gegeven wordt door

$$\mathfrak{G} = \frac{e^2}{6\pi c^2 R}\, k\, l\, \mathfrak{w} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (28)$$

Verandert de beweging van een stelsel van oogenblik tot oogenblik, dan is hetzelfde met den vector $\mathfrak{G}$ het geval; voor die verandering is een kracht $\mathfrak{F}$ noodig, die bepaald wordt door

$$\mathfrak{F} = \frac{d\mathfrak{G}}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

Wil men dit op een electron toepassen, waarvan de snelheid in richting of grootte, of in beide opzichten verandert, dan moet men strikt genomen bedenken dat de formule (28) alleen voor een onveranderlijke translatie geldt. Bij een snel veranderlijke beweging wordt het vraagstuk zeer ingewikkeld, vooral omdat de hypothese van § 8 meebrengt dat het electron dan telkens weer in andere richting en op andere wijze gedeformeerd is; het is zelfs de vraag

of men mag aannemen dat de deformatie op elk oogenblik dezelfde is, die er zou zijn als de dan bestaande snelheid altijd door bestond.

Intusschen, wanneer de veranderingen in den bewegingstoestand langzaam genoeg zijn, kan men met voldoende benadering $\mathfrak{G}$ op elk oogenblik uit de formule (28) afleiden. De toepassing der vergelijking (29) op zulk een *quasi-stationaire* translatie, zooals ABRAHAM[1]) die noemt, is zeer eenvoudig. Is op zeker oogenblik $\mathfrak{j}_1$ de versnelling in de richting der baan en $\mathfrak{j}_2$ de versnelling in normale richting, dan bestaat de kracht $\mathfrak{F}$ uit twee componenten, die de richtingen dier versnellingen hebben en die men kan voorstellen door

$$\mathfrak{F}_1 = m_1 \mathfrak{j}_1 \text{ en } \mathfrak{F}_2 = m_2 \mathfrak{j}_2,$$

als

$$m_1 = \frac{e^2}{6\pi c^2 R} \frac{d(k\,l\,w)}{d\,w} \text{ en } m_2 = \frac{e^2}{6\pi c^2 R} k\,l \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

is. Het is dus, wat de versnelling langs de baan betreft, alsof het electron een massa m_1 en wat de versnelling loodrecht op de baan aangaat, alsof het een massa m_2 had. Deze grootheden kan men gevoegelijk de „longitudinale" en de „transversale" electromagnetische massa noemen. Wij zullen onderstellen *dat er geen andere, geen „werkelijke" of „materieele" massa is*, en dan ook kortheidshalve m_1 en m_2 de „massa's" noemen.

Daar k en l slechts met een grootheid van de orde $\frac{w^2}{c^2}$ van de eenheid verschillen, wordt voor zeer kleine snelheden

$$m_1 = m_2 = \frac{e^2}{6\pi c^2 R}.$$

Deze massa komt te pas, wanneer in een stelsel zonder translatie de electronen kleine trillingen uitvoeren. Hebben zij echter dergelijke bewegingen in een lichaam dat zich in de richting der x-as met de snelheid w verschuift, dan is, wanneer er van de trillingen in de richting der x-as sprake is, de massa m_1 en wat de trillingen volgens de y- of z-as betreft, de massa m_2 in het spel. Wij drukken dit uit in de met (21) overeenkomende vergelijking

$$m(\Sigma) = \left(\frac{d\,(k\,l\,w)}{d\,w}, k\,l, k\,l\right) m(\Sigma'), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

waarin Σ een stelsel met en Σ' een stelsel zonder translatie aanwijst.

§ 10. Wij zullen nu een stelsel doorschijnende lichamen beschouwen, waarin zich een lichtbeweging voortplant; in de deeltjes of „atomen"

[1]) ABRAHAM, Wied. Ann. 10 (1903), p. 105.

van het stelsel hebben wij dan veranderlijke electrische momenten, zooals zij in § 7 besproken werden.

Ter vereenvoudiging nemen wij aan dat in elk deeltje de lading in een zeker aantal van elkaar gescheiden electronen geconcentreerd is, en dat de „elastische" krachten, die met de electrische krachten die de atomen op elkaar uitoefenen, de beweging der electronen bepalen, voor elk electron uitgaan van de overige bestanddeelen van *hetzelfde* atoom.

Ik zal aantoonen dat onder zekere nader aan te geven onderstellingen aan elken bewegingstoestand in een rustend stelsel een bepaalde eveneens mogelijke toestand in hetzelfde stelsel wanneer het in beweging verkeert beantwoordt.

a. Laat A'_1, A'_2, A'_3, enz. de middelpunten der deeltjes in het stilstaande stelsel Σ' zijn; wij zullen van de moleculaire beweging afzien en dus aannemen dat deze punten in rust zijn. Wij stellen ons nu vooreerst voor dat de figuur der overeenkomstige punten A_1, A_2, $A_3, \ldots$ in het stelsel dat zich met de snelheid w beweegt, uit de figuur A'_1, A'_2, $A'_3, \ldots$ door een deformatie $\left(\frac{1}{kl}, \frac{1}{l}, \frac{1}{l}\right)$ verkregen wordt. Volgens het in § 8 gezegde zullen de middelpunten der deeltjes, wanneer zij eerst de standen A'_1, A'_2, $A'_3, \ldots$ hebben, van zelf de standen A_1, A_2, $A_3, \ldots$ aannemen als het stelsel in beweging gebracht wordt.

Overeenkomstige punten P en P' zijn punten, waarvan het tweede bij de genoemde deformatie in het eerste overgaat. Voor zoodanige punten definieeren wij twee oogenblikken, het eerste bij P', het tweede bij P behoorende, door vast te stellen dat de ware tijd op het eerste gelijk zal zijn aan den door (5) bepaalden localen tijd voor het punt P op het tweede oogenblik. Voor twee overeenkomstige deeltjes verstaan wij onder overeenkomstige oogenblikken, oogenblikken die voor de middelpunten A en A' overeenkomstig kunnen genoemd worden.

b. Wat den inwendigen toestand der atomen betreft, nemen wij aan dat de configuratie van een deeltje A in Σ verkregen wordt door de configuratie van het overeenkomstige deeltje A' in Σ', zooals die op het overeenkomstige oogenblik is, aan de deformatie $\left(\frac{1}{kl}, \frac{1}{l}, \frac{1}{l}\right)$ te onderwerpen. Wat de gedaante der afzonderlijke electronen betreft, ligt dit reeds in de eerste onderstelling van § 8 opgesloten.

Wanneer wij uitgaan van een of anderen werkelijk bestaanden toestand in het stilstaande stelsel Σ', is klaarblijkelijk door het boven-

staande een toestand in Σ geheel bepaald; de vraag is alleen nog of die toestand eveneens een mogelijke is.

Om dit te beoordeelen merken wij vooreerst op dat volgens het onder *b* gezegde, wanneer de momenten in het bewegelijke stelsel door $\mathfrak{p}$ worden voorgesteld, de overeenkomstige momenten in het stilstaande stelsel juist door de door (26) bepaalde vectoren $\mathfrak{p}'$ worden aangegeven. Bedenken wij nu verder dat deze laatste vectoren in het bewegelijke stelsel op dezelfde wijze van den localen tijd t' afhangen als in het stilstaande stelsel van den waren tijd, dan is het duidelijk dat de componenten van $\mathfrak{d}'$, met behulp van de vergelijking (27) voor het bewegelijke stelsel berekend, gelijk zijn aan de componenten der dielectrische verplaatsing in het stilstaande stelsel op overeenkomstige plaats en tijd. Wij merkten reeds op dat (27) ook voor het rustende stelsel geldt en herinneren er nu aan dat de in die vergelijking voorkomende veranderlijken x', y', z' en t' juist de coördinaten en de ware tijd voor het nu beschouwde rustende stelsel Σ' zijn.

Bedenken wij verder dat voor het bewegelijke stelsel de betrekkingen (20) gelden, dan komen wij tot het besluit dat tusschen de electrische krachten die, in het eene en het andere systeem, het eene atoom van de andere ondervindt, de betrekking (21) bestaat. Volgens het boven onder *b* aangenomene, in verband met de tweede onderstelling van § 8, gaat diezelfde betrekking ook door voor de „elastische" krachten die op overeenkomstige electronen werken; derhalve mag (21) ook voor de totale krachten worden aangenomen.

Het is duidelijk dat de aangegeven toestand in het bewegelijke stelsel mogelijk zal zijn, wanneer tusschen de producten der massa m en der versnelling van een electron in beide stelsels dezelfde betrekking bestaat, als tusschen de krachten, wanneer dus

$$m\,\mathfrak{j}(\Sigma) = \left(l^2, \frac{l^2}{k}, \frac{l^2}{k}\right) m\,\mathfrak{j}(\Sigma') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Wat nu de versnellingen betreft, moeten wij vooreerst bedenken dat tusschen de coördinaten in beide stelsels het in (4) uitgedrukte verband bestaat, en ten tweede dat, zooals uit (5) blijkt, in een punt van Σ een reeks van oogenblikken elkaar met $\frac{k}{l}$ maal zoo lange tusschenpoozen opvolgen als de overeenkomstige oogenblikken in het correspondeerende punt van Σ'. Daaruit volgt

$$\mathfrak{j}(\Sigma) = \left(\frac{l}{k^3}, \frac{l}{k^2}, \frac{l}{k^2}\right) \mathfrak{j}(\Sigma') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

Hieruit, in verband met (32), blijkt dat men moet hebben

$$m(\Sigma) = (k^3 l,\ kl,\ kl)\ m(\Sigma')$$

Vergelijkt men dit met de betrekking (31), dan ziet men dat, welke waarde men ook aan l toekent, de voorwaarde steeds vervuld is wat de massa's betreft die te pas komen bij de versnellingen in de richting der y- en der z-as. De eenige voorwaarde waaraan l moet voldoen, is dus

$$\frac{d(klw)}{dw} = k^3 l.$$

Daar nu uit de waarde van k volgt

$$\frac{d(kw)}{dw} = k^3,$$

moet

$$\frac{dl}{dw} = 0, \quad l = \text{const.}$$

zijn, en wel, daar voor $w = 0$, $l = 1$ is, voor alle snelheden

$$l = 1.$$

Wij worden dus geleid tot de onderstelling *dat de invloed der translatie op de afmetingen hierin bestaat dat de afmetingen in de richting der translatie k maal kleiner worden, terwijl die, welke loodrecht op de translatie staan, onveranderd blijven.* Deze hypothese is echter voldoende om tot het in deze § aangewezen verband tusschen twee mogelijke bewegingstoestanden, een in het rustende en een in het bewegelijke stelsel te geraken.

Voor wij van dat verband een toepassing maken, dient nog iets te worden opgemerkt. De waarden van de massa's m_1 en m_2 zijn uit de beschouwing van een quasi-stationaire beweging afgeleid, en het is dus de vraag of zij bij de snelle lichttrillingen mogen worden toegepast. Nu leert een nadere beschouwing dat een beweging als quasi-stationair mag worden beschouwd, wanneer in den tijd dien het licht noodig heeft om de middellijn van een electron te doorloopen, de bewegingstoestand zeer weinig verandert. Aan deze voorwaarde is bij de lichttrillingen voldaan, daar die middellijn uiterst klein is in vergelijking met de golflengte.

§ 11. Het is nu gemakkelijk in te zien dat de hier voorgestelde theorie van de verschillende ter sprake komende feiten rekenschap kan geven. Men herinnere zich de betrekking die er tusschen de electrische momenten in het stilstaande en in het bewegelijke stelsel bestaat (§ 10) en merke bovendien op dat voor de toestanden in den aether tusschen de atomen of in den aether die de beschouwde lichamen omringt, een dergelijk verband geldt. In overeenkomstige

punten en op overeenkomstige oogenblikken zijn, zooals men uit (27) ziet, de componenten van $\mathfrak{d}$ in het eene stelsel gelijk aan die van $\mathfrak{d}'$ in het andere.

Wanneer in een deel van het stilstaande stelsel geene electrische momenten of in den aether geen dielectrische verplaatsing bestaat, zullen dus in het overeenkomstige deel van het bewegelijke stelsel eveneens geene electrische momenten gevonden worden, en zal daar ook $\mathfrak{d}' = 0$ zijn. Men kan door ook op de magnetische kracht en op den vector $\mathfrak{h}'$ te letten aantoonen dat zoodra in het bedoelde deel van het rustende stelsel tevens $\mathfrak{h} = 0$ is, in het overeenkomstige deel van het bewegelijke ook $\mathfrak{h}'$ verdwijnt, zoodat men in dat deel blijkens (6) dan heeft $\mathfrak{d} = 0$, $\mathfrak{h} = 0$.

In beide stelsels bestaat dus een overeenkomstige verdeeling van licht en donker, d.w.z. dezelfde deelen der beschouwde lichamen die, als alles stilstaat, niet door de lichtbeweging getroffen worden, blijven donker wanneer het systeem zich beweegt. Met kan dus bij geen enkele optische proef waarbij het op de waarneming van verlichte en donkere plaatsen aankomt, en dat is het geval bij vele interferentie- en diffractieverschijnselen, en bij alle proeven over den loop van zijdelings begrensde lichtbundels een invloed der translatie bespeuren.

Verder kan men gemakkelijk aantoonen dat de verhouding der lichtsterkte in twee punten, in welke licht dat op dezelfde wijze gepolariseerd is, zich in dezelfde richting voortplant, niet door de translatie wordt gewijzigd.

In het bovenstaande liggen de uitkomsten opgesloten, die ik vroeger met verwaarloozing der termen van de tweede orde heb gevonden, maar evenzeer de verklaring van het negatieve resultaat der interferentieproef van Michelson. Ook kunnen wij er onmiddellijk uit afleiden dat de pogingen van Rayleigh en Brace om een dubbele breking onder den invloed der aarbeweging waar te nemen moesten mislukken.

Wat de proeven van Trouton en Noble met den draaibaren condensator betreft, deze vinden hunne verklaring hierin dat volgens het in § 8 gezegde, een translatie geen ander gevolg kan hebben, dan dat het geheele systeem van atomen en electronen waaruit de geladen condensator met inbegrip van de wringbalans en den ophangdraad bestaat, de daar besproken deformatie ondergaat. Deze gaat niet met een waarneembare richtingsverandering gepaard.

Het behoeft nauwelijks gezegd te worden dat de ontwikkelde theorie misschien bij nader onderzoek zal blijken onhoudbaar te zijn en dat zij allicht voor wijziging en verbetering vatbaar zal zijn. Intusschen kan er m. i. niet aan getwijfeld worden dat, wil men van

de genoemde feiten rekenschap geven, dergelijke beschouwingen als de bovenstaande noodig zijn.

Die beschouwingen voldoen aan den door POINCARÉ gestelden eisch dat zij voor willekeurige waarden der translatiesnelheid gelden. Dat zij overigens tengevolge van hunne algemeenheid tot enkele gevolgtrekkingen leiden, die men niet aan de bestaande waarnemingen kan toetsen, spreekt vanzelf. Een dezer gevolgtrekkingen is, dat de proef van MICHELSON ook dan tot een negatief resultaat moet leiden, wanneer de lichtstralen daarbij een ponderabele doorschijnende stof doorloopen.

Het wezen der electronen is ons zoo verborgen dat de onderstelling omtrent de deformatie der electronen wel niet te gewaagd zal schijnen. Er moet echter worden opgemerkt dat die hypothese tot eenige moeilijkheid voert, wanneer de electronen roteeren. Men zal zich, geloof ik, moeten voorstellen dat bij die verschijnselen, bij welke de bolvormige electronen in een rustend stelsel een wenteling om een middellijn hebben, de punten der electronen in het bewegelijke stelsel zoodanige beweging hebben, dat hunne banen met de bij de wenteling beschreven cirkels „overeenstemmen" in den zin van § 10.

§ 12. Met een ènkel woord wil ik nog aangeven hoe men zich kan voorstellen dat ook lichamen met een moleculaire beweging tengevolge eener translatie op dezelfde wijze gedeformeerd worden als lichamen waarin de deeltjes ten opzichte van elkaar in rust zijn. Men kan aannemen dat aan de beweging van een stelsel molekulen in een stilstaand systeem Σ' eene beweging in een systeem Σ met translatie beantwoordt, op zoodanige wijze dat, wanneer een deeltje in het eerste stelsel op zeker oogenblik een bepaalden stand heeft, het in Σ op het overeenkomstige oogenblik den overeenkomstigen stand inneemt. Wanneer nu de moleculaire snelheden zeer klein zijn in vergelijking met w, mag men stellen dat tusschen de versnellingen in beide gevallen de betrekking (33) bestaat. Neemt men verder aan dat de moleculaire krachten niet merkbaar van de moleculaire snelheden afhangen en slechts op zoo kleine afstanden werken, dat voor op elkaar werkende deeltjes het verschil der locale tijden mag worden verwaarloosd, dan vormt een deeltje met die, welke binnen de werkingssphéer daarvan liggen, een stelsel dat de meermalen genoemde deformatie ondergaat, en geldt dus volgens de tweede onderstelling van § 8 voor de kracht die het ondervindt de betrekking (21). Tusschen versnellingen en krachten kan dus in beide stelsels het behoorlijke verband bestaan, wanneer wij aannemen *dat de massa's van alle deeltjes op dezelfde wijze van de translatie afhangen als die der electronen.*

§ 13. Voor de longitudinale en transversale massa van een electron vindt men andere waarden, die het eerst door ABRAHAM zijn berekend, als men onderstelt dat de afmetingen bij de translatie onveranderd blijven, en de metingen van KAUFMANN over den invloed van magnetische en electrische krachten op den loop van radiumstralen hebben, wat de transversale massa betreft, de uitkomst waartoe ABRAHAM gekomen was, op hoogst merkwaardige wijze bevestigd. Het zou dus voor de hier uiteengezette theorie een ernstig bezwaar zijn, zoo zij van de uitkomsten van KAUFMANN geen rekenschap kon geven. Bij nadere beschouwing blijkt intusschen dat zij dat wel kan doen en nagenoeg evengoed met die resultaten overeenstemt als de formule die door ABRAHAM werd afgeleid. Ik bespreek vooreerst een paar waarnemingsreeksen van KAUFMANN [1]) van 1902. Hij heeft uit elke meting een paar grootheden η en ζ, de „gereduceerde" electrische en magnetische afwijking, afgeleid, die volgens de theorie op de volgende wijze met de verhouding $\beta = \frac{w}{c}$ in verband moeten staan:

$$\beta = k_1 \frac{\zeta}{\eta}, \quad \psi(\beta) = \frac{\eta}{k_2 \zeta^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

Hierin is $\psi(\beta)$ zoodanige functie dat de transversale massa door

$$m_2 = \frac{3}{4} \cdot \frac{e^2}{6\pi c^2 R} \psi(\beta) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

wordt voorgesteld, terwijl k_1 en k_2 grootheden zijn, die bij elke waarnemingsreeks standvastig zijn.

Uit de tweede formule (30) ziet men dat volgens mijne theorie eveneens een vergelijking van den vorm (35) geldt; alleen moet $\psi(\beta)$, de functie waartoe ABRAHAM is gekomen, worden vervangen door

$$\frac{4}{3} k = \frac{4}{3} (1 - \beta^2)^{-1/2}.$$

Volgens mijne theorie moeten nu, als men dit voor $\psi(\beta)$ in de plaats stelt, vergelijkingen van den vorm (34) gelden; daarin mogen echter k_1 en k_2 andere waarden hebben. Natuurlijk zal men de overeenstemming met de waarnemingen mogen trachten te bereiken door eenigszins andere waarden voor de snelheid der electronen, dus voor β aan te nemen. Ter onderscheiding schrijf ik β' voor de waarde waartoe men dan komt, en $s k_1$ voor de nieuwe constante k_1, zoodat de eerste formule wordt

$$\beta' = s\, k_1 \frac{\zeta}{\eta} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

[1]) KAUFMANN, Physik. Zeitschr. 4 (1902), p. 55.

De tweede schrijf ik in den vorm

$$(1-\beta'^2)^{-1/2} = \frac{\eta}{k'_2\,\zeta^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

KAUFMANN stelt de vergelijkingen op de proef door een zoodanige waarde voor k_1 te kiezen dat, wanneer men, die aannemende, uit de eerste der vergelijkingen (34) β afleidt, en de uitkomst in de tweede vergelijking substitueert, deze laatste voor k_2 waarden oplevert, die zoo goed mogelijk in een waarnemingsreeks constant blijven. Juist het standvastig blijven van k_2 is een bewijs voor de overeenstemming tusschen de theorie en de waarnemingen.

Uit de tweede vergelijking (34) in verband met (37) volgt

$$k'_2 = (1-\beta'^2)^{1/2}\,\psi(\beta)\,k_2. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

en ik heb nu voor elke reeks zoodanig getal s gezocht, dat wanneer men de waarden die KAUFMANN voor β opgeeft, met s vermenigvuldigt, en de uitkomsten voor β' neemt, de uitdrukking (38), berekend met de waarden van $\psi(\beta)$ en k_2, die men in de tabellen van KAUFMANN vindt, zoo goed mogelijk constant zijn.

Mijne uitkomsten vindt men met de noodige getallen van KAUFMANN in de volgende tabellen, (p. 1006), beantwoordende aan de tabellen III en IV in diens verhandeling.

Men ziet dat de waarden van k'_2 even goed als constant beschouwd kunnen worden als die van k_2. Daarbij moet nog worden opgemerkt dat ik er mij toe bepaald heb, het getal s zoo te kiezen dat voor twee waarnemingen de getallen k'_2 in dezelfde verhouding tot elkander zouden staan als de coefficienten k_2. In de eerste tabel heb ik voor die twee metingen de eerste en de voorlaatste, in de tweede tabel de eerste en de laatste genomen.

Ik heb ook een paar latere waarnemingsreeksen van KAUFMANN [1]), die ook door RUNGE [2]) berekend zijn, met mijne formules vergeleken. Kent men in de vergelijkingen (34) van KAUFMANN de constanten k_1 en k_2, dan kan men voor elke waarde van ζ uit die vergelijkingen β en η berekenen. RUNGE heeft nu voor elke waarnemingsreeks naar de methode der kleinste quadraten k_1 en k_2 zoo bepaald, dat de voor η berekende waarden zich zoo goed mogelijk aan de waargenomen waarden aansluiten.

Uit mijne vergelijkingen (36) en (37) kan men afleiden dat voor elke reeks een formule van den vorm

$$\eta^2 = a\zeta^2 + b\zeta^4$$

---

1) KAUFMANN, Gött. Nachr. Math. phys. Kl., 1903, p. 90.
2) RUNGE, ibidem, p. 326.

III. $s = 0{,}933$.

β	$\psi(\beta)$	k_2	β'	k_2'
0.851	2.147	1.721	0.794	2.246
0.766	1.86	1.736	0.745	2.258
0.727	1.78	1.725	0.678	2.256
0.6615	1.66	1.727	0.617	2.256
0.6075	1.595	1.655	0.567	2.175

IV. $s = 0{,}954$.

β	$\psi(\beta)$	k_2	β'	k_2'
0.963	3.23	8.12	0.919	10.36
0.949	2.86	7.99	0.905	9.70
0.933	2.73	7.46	0.890	9.28
0.883	2.31	8.32	0.842	10.36
0.860	2.195	8.09	0.820	10.15
0.830	2.06	8.13	0.792	10.23
0.801	1.96	8.13	0.764	10.28
0.777	1.89	8.04	0.744	10.20
0.752	1.83	8.02	0.717	10.22
0.732	1.785	7.97	0.698	10.18

moet gelden, waarin a en b constant zijn. Het zijn nu deze constanten, die ik met behulp van de methode der kleinste quadraten zoo bepaald heb, dat de berekende waarden van η zoo weinig mogelijk van de waargenomene verschillen.

Kent men a en b, dan vindt men voor elke waarneming β uit de formule

$$\beta = \sqrt{a} \, \frac{\xi}{\eta}.$$

Voor twee platen, waarop KAUFMANN de electrische en magnetische afwijking had gemeten, zijn de uitkomsten de volgende. De afwijkingen zijn in c.M. opgegeven.

Plaat N°. 15. $a = 0{,}06489$, $b = 0{,}3039$.

ζ	η					β	
	Waargenomen.	Berekend door R.	Verschil.	Berekend door L.	Verschil.	Berekend door R.	Berekend door L.
0.1495	0.0388	0.0404	— 16	0.0400	— 12	0.987	0.951
0.199	0.0548	0.0550	— 2	0.0552	— 4	0.964	0.918
0.2475	0.0716	0.0710	+ 6	0.0715	+ 1	0.930	0.881
0.296	0.0896	0.0887	+ 9	0.0895	+ 1	0.889	0.842
0.3435	0.1080	0.1081	— 1	0.1090	— 10	0.847	0.803
0.391	0.1290	0.1297	— 7	0.1305	— 15	0.804	0.763
0.437	0.1524	0.1527	— 3	0.1532	— 8	0.763	0.727
0.4825	0.1788	0.1777	+ 11	0.1777	+ 11	0.724	0.692
0.5265	0.2033	0.2039	— 6	0.2033	0	0.688	0.660

Plaat N°. 19. $a = 0{,}05867$, $b = 0{,}2591$.

ζ	η					β	
	Waargenomen.	Berekend door R.	Verschil.	Berekend door L.	Verschil.	Berekend door R.	Berekend door L.
0.1495	0.0404	0.0388	+ 16	0.0379	+25	0.990	0.954
0.199	0.0529	0.0527	+ 2	0.0522	+ 7	0.969	0.923
0.247	0.0678	0.0675	+ 3	0.0674	+ 4	0.939	0.888
0.296	0.0834	0.0842	— 8	0.0844	—10	0.902	0.849
0.3435	0.1019	0.1022	— 3	0.1026	— 7	0.862	0.811
0.391	0.1219	0.1222	— 3	0.1226	— 7	0.822	0.773
0.437	0.1429	0.1434	— 5	0.1437	— 8	0.782	0.726
0.4825	0.1660	0.1665	— 5	0.1664	— 4	0.744	0.702
0.5265	0.1916	0.1906	+ 10	0.1902	+14	0.709	0.671

Voor de berekening van een paar andere tabellen heeft mij de tijd ontbroken. Op grond van de omstandigheid dat deze evenals de voorlaatste beginnen met een vrij groot negatief verschil tusschen de waargenomen en de door Runge berekende waarde van η mag men verwachten dat zij vrij goed met mijne formules zullen overeenstemmen.

§ 14. Ik maak van deze gelegenheid gebruik om een proef van TROUTON [1]) over een mogelijken invloed der aardbeweging te bespreken, waarvan het denkbeeld van FITZ GERALD afkomstig is. Bij die proef werd een condensator gebezigd, waarvan de platen evenwijdig aan de richting der translatie stonden; bij de beschouwing van de orde van grootte der verwachte werking kunnen wij onderstellen dat tusschen de platen alleen aether aanwezig was. Dan heeft (§ 1) de geladen condensator een electromagnetische hoeveelheid van beweging

$$\mathfrak{G} = \frac{2\,U}{c^2} \cdot \mathfrak{w},$$

wat nauwkeurig is tot in grootheden van de eerste orde. Daar deze hoeveelheid van beweging ontstaat als de condensator geladen wordt, moet hij daarbij een stoot $-\mathfrak{G}$ van den aether ondervinden; daarentegen moet het ontladen van een stoot $+\mathfrak{G}$ vergezeld gaan. TROUTON heeft te vergeefs getracht bij een condensator die aan het uiteinde van den arm eener wringbalans was opgehangen, deze stooten waar te nemen.

Ik geloof nu te kunnen aantoonen (ofschoon TROUTON's berekeningen hem tot een ander besluit geleid hebben) dat zijne inrichting op verre na niet gevoelig genoeg is geweest voor het doel dat hij beoogde.

Vooreerst merk ik op dat, wanneer U het arbeidsvermogen van den geladen condensator in den toestand van rust is, de energie van het stelsel in geval van translatie de waarde $U + U'$ heeft, waarin volgens de voorafgaande beschouwingen nauwkeurig tot in grootheden van de tweede orde

$$U' = \frac{2\,w^2}{c^2}\,U$$

is. Dit stemt wat de orde van grootte betreft, met de waarde die TROUTON aanneemt overeen.

De grootte van den stoot is dus $\frac{U'}{w}$.

Men kan nu den uitslag α dien hij veroorzaakt, als de toestel eerst in rust is, vergelijken met den uitslag α', dien men zou krijgen als men een standvastig koppel K gedurende een halven schommeltijd liet werken. Eveneens, in de onderstelling dat er reeds een schommeling bestaat, de verandering β der amplitudo die de stoot, aangebracht op het oogenblik waarop de wringbalans den evenwichtsstand passeert, ten gevolge heeft, met de verandering β', die men

[1]) TROUTON, Dublin Roy. Soc. Trans. (2) 7 (1902), p. 379 (ook opgenomen in The scientific writings of FITZ GERALD, edited by LARMOR, Dublin en Londen 1902, p. 557).

teweegbrengt door gedurende de beweging uit den eenen uitersten stand naar den anderen het koppel K te laten werken. Is T de schommeltijd en l de afstand waarop de condensator van den ophangdraad verwijderd was, dan is

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\beta}{\beta'} = \frac{\pi U' l}{K T w} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (39)$$

Volgens de opgaven van TROUTON bedroeg U' een paar ergen, terwijl hij het kleinste koppel, waardoor een merkbare beweging kon worden verkregen, op 7,5 C. G. S.-eenheden schat. Stelt men dit voor K in de plaats en bedenkt men dat de snelheid der aardbeweging 3×10^6 c.M. per sec. is, dan ziet men dat de verhouding (39) een zeer kleine breuk moet geweest zijn.

De Voorzitter brengt in herinnering dat, volgens de bepalingen van het Buitenzorg-fonds, in de eerstvolgende weken de oproeping zal moeten geschieden voor personen, die voor een bezoek aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg in aanmerking wenschen te komen.

Voor de Boekerij wordt aangeboden door den Heer MAX WEBER: „*Die Säugetiere. Einführung in die Anatomie und Systematik der recenten und fossilen Mammalia.*"

De vergadering wordt gesloten.

E R R A T A.

p. 942 regel 17 v. b. staat : bewegings-groepen
lees : drievoudig oneindige bewegings-groepen.

(5 Mei, 1904).

REGISTER.

BOEKDRUKKERIJ
DE ROEVER KRÖBER & BAKELS
AMSTERDAM.




Widener Library
3 2044 092 714 989